

RAFAEL MARANGONI

**IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO
EM ÓXIDOS ISOLANTES E SEMICONDUTORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych – UFPR

Co-Orientador: Prof. Dr. Adilson Jesus
Aparecido de Oliveira –
UFSCar

CURITIBA

2005

TERMO DE APROVAÇÃO

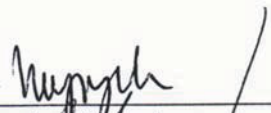
IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO EM ÓXIDOS ISOLANTES E SEMICONDUTORES

por

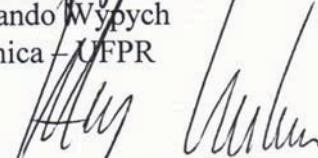
RAFAEL MARANGONI

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

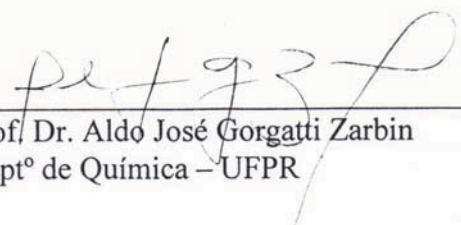
Orientador:



Prof. Dr. Fernando Wypych
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Deptº de Química - UEM



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zabin
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 25 de fevereiro de 2005.

Dedico este trabalho aos meus pais
Mario e Marli,
pelo amor, incentivo e dedicação
prestados a mim, hoje e sempre.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que através do Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD) fomentou minha permanência por seis meses no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) durante a coleta de dados e estudo das propriedades magnéticas das amostras estudadas nesta dissertação;

Ao Professor Dr. Wilson Aires Ortiz pelo espaço aberto em seu grupo de pesquisa (GSM).

Ao Professor Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira por ter aceitado ser meu co-orientador neste trabalho, me recebido em São Carlos (no GSM) e auxiliado sempre que foi preciso durante a parte experimental e discussões da parte de estudos magnéticos do trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) que sempre estiveram dispostos a ajudar e a me auxiliar durante a minha permanência em São Carlos: José Varalda, Márcia, Paulo Eduardo, Pedro;

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido aos quais sou grato por todo o período de convivência e amizade, desde a iniciação científica até a conclusão deste trabalho de mestrado: Antônio Marangon, Gisele Bubniak, Gregório Arizaga, José Eduardo Gardolinski, José Luis Guimarães e a todos os outros colegas que passaram pelo laboratório neste período;

Aos colegas do Laboratório de Nanoestruturas para sensores (LANSEN) (Hugo, Beatriz e Adriano) que gentilmente me auxiliaram durante o processo de recozimento à vácuo das amostras;

Aos Professores Dr. Wido Herwig Schreiner, Dr. Ney Pereira Mattoso Filho e Dr. Dante Homero Mosca Junior por todo o auxílio, discussões e sugestões durante as análises de XPS, MET e estudos das propriedades magnéticas das amostras;

Aos Professores Dr. Marco Tadeu Grassi, Dra. Shirley Nakagaki e Dr. Fábio Souza Nunes, por aceitarem compor a banca de avaliação da minha qualificação e pelas valiosas contribuições no trabalho escrito;

Aos Professores Dr. Adley Forti Rubira e Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, por aceitarem compor a banca de avaliação de defesa desta dissertação e pelas valiosas discussões e sugestões em relação ao trabalho;

Ao Professor Dr. Fernando Wypych pela oportunidade dada a mim de fazer iniciação científica e mestrado sob a sua orientação, possibilitando assim meu crescimento pessoal e profissional;

Aos meus amigos que foram muito importantes durante todo o período do mestrado e também da graduação, seja estudando, conversando ou mesmo festando: Alexsandro Mendes Zimer, Marcos Roberto Ribas e Fabio Andrade Silva (Carioca);

Às minhas amigas que conheci durante o mestrado as quais tenho muito carinho e que foram muito importantes pra me darem força e apoio para conseguir concluir este trabalho: Daiane Fossatti, Juliana Steffens e Márcia Campos de Oliveira;

Aos meus pais Mario e Marli pela base sólida que me proporcionaram durante todos esses anos e que com certeza foi fundamental para que eu pudesse dar mais esse pequeno passo.

E a todas as pessoas e amigos que porventura não foram citados aqui, mas que de alguma forma me ajudaram durante esse período, sejam com sugestões, críticas construtivas, conversas, momentos de descontração. Saibam que foram de fundamental importância para que este trabalho fosse possível de ser realizado.

A todos vocês, os meus mais sinceros agradecimentos!!!

“Os químicos constituem uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso doentio de procurar satisfação inconstante no meio de fumaças e vapores, de fuligem e chamas, de venenos e misérias; mas, no meio desse inferno, tenho vivido tão agradavelmente que prefiro morrer a trocar meu lugar com o Rei da Pérsia!”

Johann Joachim Becher

1635-1682

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Materiais Nanoestruturados	4
1.2 Materiais Granulares	7
1.3 Compostos de Intercalação	11
1.4 Compostos Lamelares	13
1.4.1 Hidróxidos Duplos Lamelares	16
1.4.2 Hidróxisais	22
1.4.2.1 Hidróxinitrato de Zinco	24
1.5 Magnetismo em Nanopartículas Magnéticas	26
2 OBJETIVOS	34
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Prepação das Amostras.....	35
3.1.1 METODOLOGIA A: Nanopartículas de Ferro em uma Matriz de Óxido Misto a partir da Intercalação de um HDL com o Ânion Complexo Hexacianoferrato (III).....	35
3.1.1.1 Experimento 1	35
3.1.1.2 Experimento 2	37

3.1.2	METODOLOGIA B: Nanopartículas de Ferro em uma Matriz de Óxido de Zinco a partir da Intercalação do Hidróxinitrato de Zinco com o Ânion Complexo Hexacianoferrato (III)	40
3.1.2.1	Experimento 3	40
3.1.3	METODOLOGIA C: Nanopartículas de Ferro em uma Matriz de Óxido de Alumínio a partir da Obtenção de um HDL em um Gel de Hidróxido/oxihidróxido de Alumínio.	41
3.1.3.1	Experimento 4	41
3.1.3.2	Experimento 5	42
3.1.4	Tratamento Térmico das Amostras.	45
3.2	Métodos de Caracterização	46
3.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX).....	46
3.2.2	Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF)	47
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	47
3.2.4	Medidas de Magnetização	48
3.2.5	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	48
3.2.6	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	METODOLOGIA A: Nanopartículas de Ferro em uma matriz de óxido misto a partir da intercalação de um HDL com o ânion complexo hexacianoferrato (III).....	50
4.1.1	Experimento 1	50
4.1.2	Experimento 2.....	63

4.2	METODOLOGIA B: Nanopartículas de ferro em uma matriz de óxido de zinco a partir da intercalação do hidróxinitrato de zinco com o ânion complexo hexacianoferrato (III).....	73
4.2.1	Experimento 3.....	73
4.3	METODOLOGIA C: Nanopartículas de ferro em uma matriz de óxido de alumínio a partir da obtenção de um HDL em um gel de hidróxido/oxihidróxido de alumínio.	79
4.3.1	Experimento 4.....	79
4.3.2	Experimento 5.....	88
5	CONCLUSÕES	104
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
7	ANEXO.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática para os quatro tipos de materiais nanoestruturados classificados de acordo com a dimensionalidade da nanoestrutura. ^[6]	6
Figura 2: Tipos de matrizes utilizadas em processos de intercalação.....	12
Figura 3: Estrutura da brucita (a), representação esquemática de uma única lamela (b) e visão superior de uma lamela (c). d = espaçamento basal da brucita (0,478nm) ^[60]	15
Figura 4: Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (a), representação esquemática de uma única lamela (b).	17
Figura 5: Estrutura do hidróxinitrato de zinco $[Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ visão lateral (a), representação esquemática de uma lamela (b) e visão superior de uma lamela (c) . Onde “tetr” e “oct” indicam o zinco presente em um sítio tetraédrico ou octaédrico, respectivamente.	25
Figura 6: Representação esquemática de um material paramagnético (A), material paramagnético sob influência de um campo magnético (B), material ferromagnético (C) e material ferromagnético sob influência de um campo magnético (D). H = campo magnético.....	28
Figura 7: Ciclo de histerese (Magnetização (M) versus o Campo magnético (H)) para um material ferromagnético, onde M_r = magnetização remanente, H_c = campo coercivo e M_s = Magnetização de saturação.	32

Figura 8: Curvas de ZFC (esferas pretas) e FC (esferas brancas), o gráfico no detalhe demonstra que a curva de FC segue a lei de paramagnetismo de Curie-Weiss. T_B = temperatura de bloqueio do sistema.....	33
Figura 9: Difrátogramas de raios-X do $Zn_{0,66}Al_{0,33}/NO_3$ ($d=1,07$ nm) (a), $Zn_{0,66}Al_{0,33}/FeCN$ ($d=1,09$ nm) (b) e $Zn_{0,66}Al_{0,33}/FeCN$ após o tratamento térmico à $450^\circ C$ sob vácuo (c). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*).	50
Figura 10: Cálculo das distâncias de comprimento do ânion hexacianoferrato em relação aos seus eixos de simetria ^[84]	51
Figura 11: Espectros de infravermelho do HDL $Zn_{0,66}Al_{0,33}/NO_3$ (a) e $Zn_{0,66}Al_{0,33}/FeCN$ (b).	53
Figura 12: Representação esquemática dos ânions intercalados no HDL. À esquerda íons sulfato, nitrato e cloreto, respectivamente, e à direita a troca pelo hexacianoferrato (III).	54
Figura 13: Imagem de campo claro da amostra após tratamento térmico à vácuo obtida com um microscópio eletrônico de transmissão operando a 120kV (a), padrão de SAED de uma área larga da amostra mostrando anéis de difração associados com Al_2O_3 , ZnO e Fe (b).	55
Figura 14: Espectros de XPS para a $Zn_{0,66}Al_{0,33}/FeCN$ antes (a) e depois (b) do tratamento térmico à vácuo.	56
Figura 15: Curvas de ZFC (azul) e FC (vermelha) para campos magnéticos de 100 Oe (a) e 1000 Oe (b).	57
Figura 16: Lei de Curie-Weiss observada em torno da temperatura ambiente.	58

Figura 17: Magnetização versus o campo a diferentes temperaturas. 1,8 K (a) e 100 K, 200 K e 300 K (c).....	60
Figura 18: Difrátogramas de raios-X referentes aos HDL's sintetizados e suas reações com o hexacianoferrato (III) de potássio: $Zn_{0,8}Al_{0,2}/Cl$ (a), $Zn_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ (b), $Zn_{0,5}Al_{0,5}/Cl$ (c), $Zn_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ (d), $Mg_{0,8}Al_{0,2}/Cl$ (e), $Mg_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ (f), $Mg_{0,5}Al_{0,5}/Cl$ (g), $Mg_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ (h). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*).	63
Figura 19: Representação esquemática dos ânions intercalados no HDL. À esquerda HDL intercalado com íons cloreto e à direita a troca pelo hexacianoferrato (III).....	65
Figura 20: Espectros de infravermelho referentes aos HDL's sintetizados e suas reações com o hexacianoferrato (III) de potássio: $Zn_{0,8}Al_{0,2}/Cl$ (a), $Zn_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ (b), $Zn_{0,5}Al_{0,5}/Cl$ (c), $Zn_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ (d), $Mg_{0,8}Al_{0,2}/Cl$ (e), $Mg_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ (f), $Mg_{0,5}Al_{0,5}/Cl$ (g), $Mg_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ (h).....	66
Figura 21: Imagem de campo claro para a amostras $Zn_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ após o tratamento térmico à vácuo e padrão de SAED para a área correspondente (Detalhe).	68
Figura 22: Imagem de campo claro para a amostras $Zn_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ após o tratamento térmico à vácuo e padrão de SAED para a área correspondente (Detalhe).	68
Figura 23: Curvas de magnetização versus o campo magnético para os materiais recozidos à vácuo de $Zn_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ (verde), $Zn_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ (azul), para temperaturas em 10 K e 300 K (gráfico no detalhe).	69

Figura 24: Curvas de magnetização versus o campo magnético para os materiais recozidos à vácuo de $Mg_{0,8}Al_{0,2}/FeCN$ (vermelho), $Mg_{0,5}Al_{0,5}/FeCN$ (preto), para temperaturas em 10 K e 300 K (gráfico no detalhe).....	71
Figura 25: Difratogramas de raios-X para o $Zn-OH-NO_3$ (a) e para o $Zn-OH-FeCN$ (b).	73
Figura 26: Representação esquemática dos ânions intercalados no hidróxinitrato de zinco. À esquerda o hidroxinitrato intercalado com íons nitrato e à direita a troca pelo hexacianoferrato (III).	74
Figura 27: Espectros de Infravermelho para o $Zn-OH-NO_3$ (a) e para $Zn-OH-FeCN$ (b)	75
Figura 28: Imagem de campo claro para a amostra $Zn-OH-FeCN$ após o tratamento térmico.	77
Figura 29: Padrão de SAED para a imagem da imagem de campo claro da Figura 28.	77
Figura 30: Difratogramas de raios-x para o gel + HDL (a) e após o tratamento térmico à vácuo (b). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*). B = Bayerita ($Al(OH)_3$)	79
Figura 31: Espectros de infravermelho para o gel + HDL (a) e após o tratamento térmico à vácuo (b).	80
Figura 32: Imagens de campo claro para a amostra após tratamento térmico à vácuo.	82
Figura 33: Padrão padrão de SAED de uma área contendo nanopartículas de ferro, após o recozimento da amostra (a) e distribuição de diâmetro das nanopartículas obtidas por métodos computacionais (b).	83

Figura 34: Curvas de ZFC (azul) e FC (vermelha) para um campo magnético de 500 Oe.	85
Figura 35: Dependência da susceptibilidade com $1/T$, temperatura de bloqueio (T_B) definida no desvio da lei de Curie-Weiss.	86
Figura 36: Curvas de magnetização versus o campo magnético em 5 K (vermelho) e 300 K (azul).	87
Figura 37: Padrões de difração de raios-x para as amostras contendo 0,54 g% (a), 1,04 g% (b), 4,06 g% (c), 7,81 g% (d) e 14,09 g% (e) de teor de ferro. Onde amostras in-natura (A), recozidas ao ar (B) e recozidas a vácuo (C). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*). B = Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$)	89
Figura 38: Espectros de infravermelho para as amostras contendo 0,54 g% (a) 1,04 g% (b), 4,06 g% (c), 7,81 g% (d) e 14,09 g% (e) de teor de ferro. Onde amostras in-natura (A), recozidas ao ar (B) e recozidas a vácuo (C).	90
Figura 39: Imagens de campo claro para as amostras contendo 0,54 g% de teor de ferro recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).	93
Figura 40: Imagens de campo claro para as amostras contendo 1,04 g% de teor de ferro recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).	94
Figura 41: Imagens de campo claro para as amostras contendo 4,06 g% de teor de ferro recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).	95
Figura 42: distribuição de diâmetro das nanopartículas obtidas por métodos computacionais para as amostras recozidas à vácuo contendo 0,54 g% (a) e 4,06 g% (b).	96

Figura 43: Padrões de SAED das imagens de campo claro da Figura 40, amostra contendo 1,04g% recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).....	97
Figura 44: Curvas de magnetização versus o campo magnético para as amostras recozidas a vácuo em 5 K (a) e 300 K (b)	98
Figura 45: Curvas de magnetização versus o campo magnético para as amostras recozidas ao ar em 5 K (a) e 300 K (b)	99
Figura 46: Curvas de ZFC (azul) e FC (vermelho) para as amostras recozidas à vácuo (A) e recozidas ao (B). $H=100$ Oe	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDL's.	18
Tabela 2: Comportamento magnético de metais no retículo estendido e em nanopartículas.....	29
Tabela 3: Massas dos reagentes utilizadas nas reações do experimento 2.	39
Tabela 4: Quantidade de matéria dos reagentes utilizados nas reações do experimento 2.....	39
Tabela 5: Massas dos reagentes utilizadas nas reações do experimento 5.	44
Tabela 6: Quantidade de matéria dos reagentes utilizados nas reações do experimento 5.....	44
Tabela 7: Rampas de aquecimentos dos recozimentos ao ar e a vácuo das amostras.	46
Tabela 8: Valores de magnetização remanente (M_R), campo coercivo (H_C), magnetização de saturação (M_S) e momento magnético (μ) para os loops de histerese da Figura 17.....	61
Tabela 9: Valores obtidos a partir das amostras recozidas a vácuo para as curvas de $M \times H$ da Figura 23 a partir da equação de Langevin.	70
Tabela 10: Valores obtidos a partir das amostras recozidas a vácuo para as curvas de $M \times H$ da Figura 24 a partir da equação de Langevin.	72
Tabela 11: Espaçamentos interplanares e identificação dos anéis de difração no padrão de SAED mostrado na Figura 29. ^[87,88,91-93]	78

Tabela 12: Espaçamentos interplanares e identificação dos anéis de difração no padrão de SAED mostrado na figura 33a para o composto com Fe após recozimento. ^[86,88]	84
Tabela 13: Valores otidos a partir das amostras recozidas  vácuo para as curvas de MxH a partir da equação de Langevin para as curvas da Figura 44.	100
Tabela 14: Valores otidos a partir das amostras recozidas ao ar para as curvas de MxH a partir da equação de Langevin.....	100

RESUMO

Na presente dissertação foram investigadas matrizes lamelares de três classes distintas, na preparação de nanopartículas de óxido de ferro ou ferro metálico, imobilizadas em óxidos com características isolantes e/ou semicondutoras. Três metodologias foram utilizadas para a preparação dos sistemas granulares: a Metodologia A consiste em preparar as nanopartículas em óxidos mistos utilizando-se como precursores, hidróxidos duplos lamelares (HDL's) baseados nos sistemas Mg/Al e Zn/Al, intercalados com o ânion complexo hexacianoferrato (III). A Metodologia B, no uso do hidróxinitrato de zinco intercalado com o ânion complexo hexacianoferrato (III), e a Metodologia C, no preparo de géis híbridos contendo um gel de hidróxido/oxihidróxido de alumínio e um HDL, baseado no sistema Fe/Al. A Metodologia A foi adaptada da literatura e as Metodologias B e C foram desenvolvidas no presente trabalho. Os materiais resultantes foram avaliados assim que preparados, após tratamento à vácuo em uma temperatura de 450°C e após tratamento térmico ao ar, na mesma temperatura. Os materiais assim que preparados, possuem morfologias e índices de cristalinidade variados, em função das condições de preparação e do sistema envolvido. Após o tratamento à vácuo, foram observadas nanopartículas de ferro metálico de dimensões variadas, as quais dependem do teor de complexo intercalado e do sistema envolvido. Após o tratamento em mufla convencional, nanopartículas de óxido de ferro foram observadas. Os materiais tratados à vácuo e ao ar foram investigados por várias técnicas analíticas instrumentais, sendo que especial atenção foi dada ao comportamento magnético. Os procedimentos desenvolvidos nesse trabalho demonstram a viabilidade da utilização de materiais lamelares na obtenção de nanopartículas de ferro de dimensões variadas, imobilizadas em óxidos semicondutores, isolantes ou misturas de óxidos semicondutores e isolantes. O procedimento poderá ser facilmente adaptado para sistemas envolvendo nanopartículas de outros metais ou óxidos de interesse tecnológico.

Palavras-chave: nanopartículas, hidróxidos duplos lamelares, hidróxisais lamelares, óxido de ferro e ferro metálico.

ABSTRACT

In the present dissertation, three different types of layered matrices have been investigated while preparing iron oxide or metallic iron nanoparticles, immobilized in oxides having insulating and/or semiconducting characteristics. Three methodologies have been used for the preparation of the granular systems: Methodology A consists of preparing the mixed oxides nanoparticles using layered double hydroxides (LDH) based on the systems Mg/Al and Zn/Al as precursors, intercalated with the anionic hexacyanoferrate(III) complex; Methodology B uses the zinc hydroxide nitrate, intercalated with the anionic hexacyanoferrate(III) complex and finally Methodology C, deals with the preparation of hybrid gels containing a gel of aluminum hydroxide/oxyhydroxide and a LDH based on the system Fe/Al. While the Methodology A was adapted from the literature, the Methodologies B and C are developed in the present work. The materials obtained by these methods have been evaluated in different conditions, viz., as-prepared, after vacuum treatment at 450°C and after thermal treatment under air, at the same temperature. Results indicate that morphologies and crystallinity indices of the as-prepared materials vary with the preparation conditions and the system involved; in the case of the vacuum treatment, nanoparticles of metallic iron of varied dimensions have been observed, which depend on the amount of intercalated iron complex and of the system involved. After the treatment in a conventional furnace, nanoparticles of iron oxide were observed. On the other hand, the materials treated in vacuum and under air investigated by several instrumental techniques, have been given special attention to their magnetic behavior. The procedures developed in this work demonstrate the viability of the use of layered materials in obtaining iron nanoparticles of varied dimensions, immobilized with semiconductor, insulating or mixtures of semiconductors and insulating oxides. The methodology can be easily adapted for systems involving nanoparticles of other metals or oxides of technological interest.

Key-words: nanoparticles, layered double hydroxides, layered hydroxisalts, iron oxide and metallic iron.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais como parte da química inorgânica tem recebido um aumento da atenção nas últimas décadas, o qual é ditado pela evolução de todas as áreas de engenharia, indústria e tecnologia. Um bom exemplo está na indústria eletrônica, onde descobertas na área de semicondutores resultaram na transição dos tubos de vácuo para diodos e transistores e eventualmente para chips miniaturizados ^[1]. Os primeiros dispositivos semicondutores remontam a 1947, quando W. Shockley, W. Brattain e J. Bardeen nos EUA tiveram sucesso em fabricar o primeiro transistor no estado sólido. Os transistores são as unidades fundamentais que compõem os microprocessadores, hoje presentes em todos os equipamentos eletrônicos digitais, circuitos de memória de PCs, equipamentos de CD, TV e vídeo, etc. Àquela época, as dimensões dos transistores eram de alguns centímetros (centésimos do metro). ^[2]

Com a evolução tecnológica nos anos 50 e 60 já se fabricavam dispositivos semicondutores com dimensões de milímetros (milésimos do metro) e de alguns micra (milionésimos do metro). Os primeiros rádios portáteis tinham essa tecnologia. Foi a era de ouro para a corrida à miniaturização dos dispositivos semicondutores e que levou ao desenvolvimento de aparelhos elétricos e eletrônicos cada vez mais compactos como telefones, aparelhos de som, TV e de vídeo digitais, os quais só vieram a tornar-se comerciais a partir das décadas de 70 e 80.

A revolução da miniaturização continuou nas décadas de 70 e 80, quando iniciou-se a fabricação de dispositivos e circuitos integrados digitais contendo

componentes com dimensões sub-micrométricas (menores que 1 milionésimo de metro). As primeiras calculadoras digitais possuíam essa tecnologia. ^[2]

A partir da segunda metade dos anos 80, começaram a surgir pesquisas para o desenvolvimento de dispositivos semicondutores na escala nanométrica (1 nanômetro = 1 bilionésimo de metro). "Nano" é um prefixo que vem do grego antigo e significa "anão". Para termos de comparação, um átomo mede cerca de 2 décimos de nanômetro e o diâmetro de um fio de cabelo humano mede cerca de 30.000 nanômetros. ^[3,4]

Nos últimos anos, mais avanços tecnológicos têm permitido o desenvolvimento mais aprofundado de duas áreas da ciência que são multidisciplinares e abrangem suas atividades cruzando tecnologia da informação, ciências exatas, ciências biológicas e engenharias: a *Nanociência* e a *Nanotecnologia*. A *Nanociência* é o estudo dos fenômenos e manipulação dos materiais em escala atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades destes materiais diferem significativamente de seus respectivos materiais em retículo estendido. *Nanotecnologia* é o desenvolvimento, caracterização, produção, e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas pelo controle da forma e tamanho dos materiais em nano escala. Onde ambas tratam do desenvolvimento e aplicações de nanoestruturas e nanodispositivos utilizando-se das propriedades físicas, químicas, elétricas e óticas de novos materiais e materiais avançados. ^[2,3]

Entretanto a nanociência e a nanotecnologia não se restringem apenas aos materiais e dispositivos semicondutores, envolve materiais plásticos (polímeros), cerâmicas, materiais isolantes, materiais metálicos de alta resistência e confiabilidade, materiais biológicos, materiais granulares, entre outros.

O impacto da nanociência e nanotecnologia na sociedade se refletem com os avanços recentes nas tecnologias de comunicação: fibras óticas e telefonia celular avançada são exemplos desses impactos. Mais recentemente, avanços em nanomateriais e materiais nanoestruturados permitiram o desenvolvimento de novos tipos de lasers, como é o exemplo do laser que emite na cor azul, assim como aumento nas densidades e capacidades de armazenamento de dados digitais. Em poucos anos, teremos disponíveis comercialmente aparelhos de CD/DVDs com capacidades para armazenar centenas de Gbytes de informação. Isto permitirá, por exemplo, que um único CD ou DVD armazene informação sobre toda a vida de um indivíduo ou família, ou também ter-se toda uma biblioteca com milhares de livros compactados em uma única unidade. ^[2,3]

Desta forma a miniaturização de dispositivos e sensores e a pesquisa de ponta realizada em todo o mundo requerem a manipulação da matéria em nível atômico e molecular. Assim, a nanociência e a nanotecnologia visam, respectivamente, a compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica, onde os maiores esforços de pesquisa se concentram desde a escala do átomo até cerca de 100 nanômetros, que coincidentemente é a escala típica de um vírus. ^[4]

Desta forma houve um enorme crescimento de interesse da comunidade científica em explorar materiais com composição em escala nanométrica. Ao químico, físico, engenheiro e ao cientista de materiais, coube os desafios de se controlar a morfologia de compostos em dimensões nanométricas, onde ainda não existem modelos moleculares ou de retículo estendido (bulk) satisfatórios. ^[5]

1.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como sólidos compostos por elementos estruturais, na maioria das vezes cristalinos, com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) de poucos nanômetros. [6]

Segundo Lu [7], os materiais nanoestruturados são constituídos por um material policristalino em fase simples ou multifásicos com o tamanho dos grãos na faixa de nanômetros (10^{-9} m), sendo estes tipicamente menores que 100 nm em pelo menos uma dimensão.

Devido às dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, esta condição pode causar alterações significativas nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do material nanoestruturado quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Segundo Sundararaman [8], cerca de 50% dos átomos presentes no material nanoestruturado estão contidos nos contornos de grãos ou interfaces. Estas propriedades são resultantes do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais. Assim conforme o tamanho do material nanoestruturado aumenta, estas forças tornam-se desprezíveis e as propriedades características associadas com a amostra macroscópica gradualmente aparecem. [1]

Geralmente, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades superiores aos materiais policristalinos convencionais e sólidos amorfos. Por exemplo, os materiais nanoestruturados podem exibir aumento de resistência e/ou

dureza, melhor ductibilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação de síntese e tempo de aquecimento da amostra. ^[6,7]

Os vários tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com a sua composição química e a dimensionalidade dos seus constituintes estruturais.

Quanto a sua composição química os materiais nanoestruturados podem ser divididos em quatro classes.

Na primeira classe, todos os cristalitos e contornos interfaciais têm a mesma composição química (exemplo, polímeros semicristalinos, que possuem o empilhamento de cristalitos lamelares separados por regiões não cristalinas).

Na segunda classe, os cristalitos possuem diferentes composições químicas.

A terceira classe é obtida quando ocorre uma variação de composição química entre os cristalitos e a região interfacial. Neste caso, temos uma segregação de átomos de forma preferencial para as regiões interfaciais, de modo que ocorre uma modulação estrutural (cristal / interfaces) e uma modulação química localizada (por exemplo, ligas de Cu-Bi, onde temos cristais de Cu e átomos de Bi segregados para os contornos de grãos).

A quarta classe corresponde a cristalitos (de camadas, seção circular e equiaxiais) de diferentes composições químicas, dispersos na matriz (por exemplo, ligas endurecidas por precipitação). ^[6]

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados também conforme o seu dimensionamento estrutural, resultando em quatro classes distintas de materiais como apresentados na Figura 1.

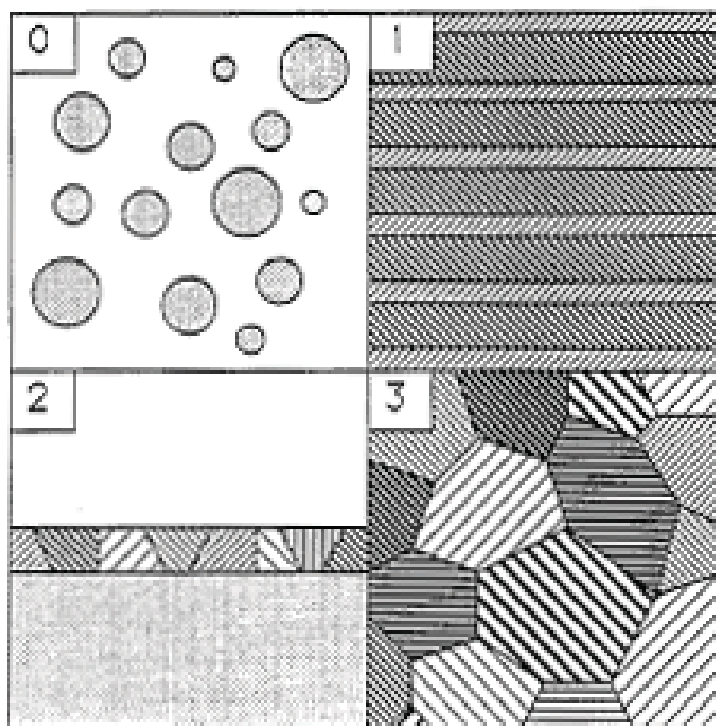


Figura 1: Representação esquemática para os quatro tipos de materiais nanoestruturados classificados de acordo com a dimensionalidade da nanoestrutura. ^[6]

De acordo com esta classificação, o dimensionamento zero corresponde a agrupamentos de átomos (clusters) e materiais constituídos por nanopartículas. No caso das partículas serem unidimensionais e bidimensionais, estas correspondem a multicamadas moduladas e camadas sobrepostas respectivamente e tridimensionais correspondem a estruturas nanocristalinas equiaxiais. ^[7]

Desta forma temos que o foco de estudo deste trabalho, ou seja, a obtenção de nanopartículas de ferro em óxidos está compreendida no estudo de sistemas quase zero-dimensionais ou também chamada de materiais granulares.

1.2 MATERIAIS GRANULARES

Os materiais granulares são formados por grãos ou aglomerados de partículas cujo tamanho é da ordem de alguns nanômetros (10^{-9} m), sendo que nas últimas décadas os esforços tem se concentrado em materiais que possuam propriedades magnéticas. Tais materiais podem ser encontrados em forma sólida (sólidos granulares) ou em meios líquidos (ferrofluidos).

Nas últimas décadas muitos métodos têm sido explorados para produzir nanopartículas com um pequeno número de átomos em um tamanho finito ^[9]. O interesse científico nos materiais granulares é instigado por avanços tecnológicos através de partículas preservadas dentro de uma matriz ou fixada em sua superfície, bem como dispersa em um carreador líquido. Os principais avanços estão nas áreas da medicina para diagnósticos in vivo e bioaplicações ^[10-12], mídias magnéticas para armazenamento de dados ^[13], fluidos magnéticos para sistemas micro/nanoeletromecânicos ^[14], catalisadores ^[15] ou aplicações em proteção contra interferência eletromagnética e absorção de micro-ondas ^[16].

Assim, tem sido atrativo o estudo de nanopartículas magnéticas que interagem ou não entre si, já que estes apresentam uma rica variedade de fenômenos magnéticos tais como superparamagnetismo ^[17-19], magnetoresistência gigante ^[20,21], magnetoresistência de tunelamento ^[22-24], tunelamento magnético de alta-ordem^[25], e também por causa de sua potencial aplicação em fluidos magnéticos ^[26] e em mídias de gravação magnéticas de alta-densidade ^[27,28].

Os sólidos granulares, alvo deste estudo, consistem de pequenos grãos de um material dispersos em uma matriz sólida. ^[29]

Consideráveis sucessos têm sido alcançados na produção de sólidos granulares consistindo de nanopartículas de metais da família 3d ferromagnéticos (como Fe, Co e Ni) embebidas em um hospedeiro metálico, incluindo metais nobres imiscíveis como Cu ou Ag ^[18,29]. Entretanto, a preparação de nanopartículas dispersa em hospedeiros isolantes incluindo óxidos (ex.: Al₂O₃ ^[21,30,31] e SiO₂ ^[32]), fluoretos (ex.: CaF₂ ^[33] e MgF₂ ^[34,35]) e carbono ^[36], com composição e estrutura controlada de uma maneira reprodutível ainda não é satisfatória. A principal dificuldade não é obter as partículas monodispersas em uma faixa de tamanhos nanométricos, mas sim evitar o contato das partículas entre si, durante o processo de preparo ou recozimento da amostra.

Diversos métodos químicos e físicos têm sido descritos para o preparo de nanopartículas magnéticas constituídas de ferro e cobalto em diferentes matrizes hospedeiras (tais como Cu, Ag, Al₂O₃, SiO₂ e MgF₂). Co-evaporação, “co-sputtering”, implantação de íons, separação por laser pulsado, métodos sol-gel, litografia, aerosol e moagem de bolas são alguns dos métodos usualmente utilizados para sintetizar nanopartículas magnéticas dispersas em sólidos.

A seguir temos uma breve descrição dos métodos mais usuais de preparo de sólidos granulares: ^[17-36]

- *Co-sputtering*: neste método os elementos do sólido granular são depositados simultaneamente sobre um substrato através da técnica de sputtering;
- *Moagem de bolas*: onde se utiliza um moinho de esferas de alto impacto para moer os constituintes da amostra;

- *Co-evaporação*: nesse sistema os dois materiais são evaporados simultaneamente em taxas que determinam a concentração de cada um dos materiais;
- *Melt spinning*: neste caso os dois elementos metálicos são fundidos no mesmo cadinho, nas proporções que resultem na concentração desejada e em seguida a solução fundida é ejetada sobre a superfície de um tambor metálico girante, resultando em altíssimas taxas de resfriamento ($\sim 1.000.000$ K/s);
- *Separação por laser pulsado*: os elementos a serem depositados são colocados em um porta-amostras giratório, nas proporções que resultem na concentração desejada e um feixe de laser evapora progressivamente os materiais que vão se depositar em um substrato;
- *Rompimento de multicamadas*: obtém-se a partir de multicamadas dos materiais de interesse, que se rompem após o tratamento térmico e formam a liga granular;
- *Síntese química*: através da redução de sais orgânicos em uma solução dos metais componentes, os quais formam precipitados e podem ser filtrados.

Em geral as propriedades magnéticas dos sólidos granulares podem ser melhoradas com a aplicação de um tratamento térmico. Esse tratamento favorece a formação das partículas magnéticas e recristalização da matriz. Em princípio as propriedades magnéticas e de transporte podem ser controladas de acordo com o tratamento térmico utilizado.

O tratamento térmico pode ser realizado de duas formas:

- *Tratamento convencional*: a amostra é aquecida em um forno, com taxas de aquecimento e resfriamento controladas;

- *Tratamento por efeito Joule*: a amostra é aquecida pela passagem de uma corrente elétrica através da mesma. Esse método permite altas taxas de aquecimento e em geral é realizado em uma atmosfera de gás inerte ou sob vácuo. ^[17-36]

Os processos de imobilização de nanopartículas metálicas em superfícies são de fundamental importância para vários ramos da ciência, principalmente aqueles relacionados com a catálise heterogênea e fabricação de dispositivos. A imobilização normalmente é utilizada para promover um aumento da área superficial do material a ser imobilizado, dar estabilidade mecânica ao material resultante e evitar a agregação das partículas metálicas. Vários são os óxidos utilizados, porém quando óxidos inertes são necessários, recorre-se ao uso de alumina em uma das suas fases polimórficas (normalmente gama) e sílica. Alguns procedimentos adotados envolvem a funcionalização das superfícies para promover a ligação química de precursores das nanopartículas metálicas, de uma maneira controlada. ^[37-40]

Distribuições de nanopartículas metálicas no retículo estendido dos óxidos é normalmente menos comum e envolve muitas vezes a mistura mecânica de ambas as fases as quais são moídas até granulometrias adequadas ou precipitações de precursores de óxidos e metais que são calcinados e reduzidos seletivamente através do uso de hidrogênio a altas temperaturas ou redutores químicos. ^[38-42]

Recentemente foram reportados na literatura resultados utilizando-se materiais lamelares. Essa metodologia envolve a intercalação de complexos aniônicos metálicos e posterior calcinação a vácuo. O resultado final consiste na obtenção de uma mistura de dois óxidos com metais em dois estados de oxidação e

nanopartículas metálicas de tamanhos definidos, distribuídas homogeneamente no seu interior ^[43-47]. A vantagem dessa metodologia é a simplicidade do método e fácil controle do tamanho das partículas, através do teor de complexo intercalado, que pode ser controlado quimicamente. Considerando esse precedente, torna-se interessante testar novas alternativas para a geração de nanopartículas metálicas utilizando-se precursores como os materiais lamelares, que estão incluídos dentro dos compostos de intercalação.

1.3 COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

O termo intercalação refere-se literalmente à inserção no calendário de um período extra de tempo, como por exemplo, o dia 29 de fevereiro em um ano bissexto. Este termo foi emprestado pelos químicos para descrever a inserção de espécies hóspedes móveis (átomos, moléculas ou íons) em uma estrutura hospedeira cristalina, desde que esta possua sítios livres (\square) para a acomodação da espécie hóspede como indicado na equação 1:



Como indicado na equação 1, as reações de intercalação são usualmente reversíveis, e também podem ser caracterizadas como processos topoquímicos, desde que a integridade estrutural da matriz hospedeira seja formalmente preservada durante o processo de intercalação ou reversão do processo.

Tipicamente as reações de intercalação ocorrem próximas à temperatura ambiente. Esta característica torna-se uma valiosa vantagem uma vez que a maioria das reações convencionais de sínteses no estado sólido ocorre frequentemente em temperaturas superiores a 600°C.

Existe uma grande quantidade de matrizes hospedeiras que podem sofrer processos de intercalação a baixa temperatura, as matrizes podem ser classificadas quanto a sua dimensionalidade estrutural como representadas na Figura 2.

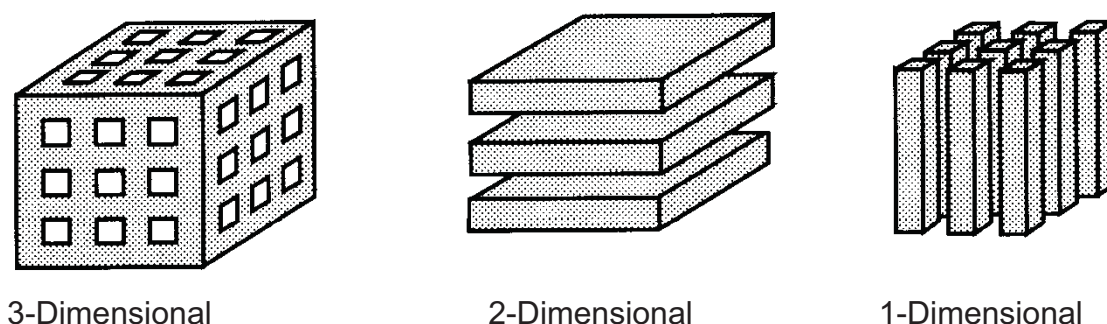


Figura 2: Tipos de matrizes utilizadas em processos de intercalação.

- Matrizes tridimensionais (3D): caracterizam-se pela presença de canais interconectados ou isolados, os quais contêm os sítios a serem ocupados. Desta maneira este material se torna específico em relação ao tamanho da espécie a ser intercalada. Ex.: Zeólitas, peneira molecular.
- Matrizes bidimensionais ou lamelares (2D): neste tipo de matriz os sítios vazios disponíveis para a intercalação se encontram entre as “placas” (conhecidas como lamelas), as quais são constituídas por um ou mais átomos de espessura. Por apresentarem esta característica estrutural, estas matrizes apresentam uma grande flexibilidade no que diz respeito à mobilidade das espécies intercaladas.

Ex.: Grafite, calcogenetos de metais de transição, hidróxidos duplos lamelares, hidróxisais lamelares.

- Matrizes unidimensionais (1D): são constituídas por unidades unidimensionais, cujos sítios vazios estão entre as cadeias de átomos da matriz hospedeira.

Ex.: NbSe₃

Como a relação da espécie hóspede com a matriz hospedeira gera perturbações no meio químico, geométrico e eletrônico, e dependendo das espécies envolvidas é possível controlar estas perturbações objetivando melhorar as propriedades do material. Como exemplos podem ser citados, o aumento na atividade catalítica, obtenção de dispositivos eletrocromicos, baterias de alta densidade de energia ou a utilização destes materiais como lubrificantes, entre outros. ^[48]

Desta forma os compostos lamelares utilizados nesta dissertação são passíveis de sofrer os processos de intercalação que serão de fundamental importância para este estudo.

1.4 COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares pertencem a uma classe especial de materiais nas quais os cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades conhecidos como lamelas, as quais são ligadas umas às outras através de forças fracas ou através de interações entre os íons interlamelares. ^[49-51]

Os materiais com estrutura lamelar são sólidos bidimensionais que possuem átomos firmemente ligados entre si formando lamelas, as quais são ligadas por forças fracas. A região de interação fraca entre as lamelas é conhecida como espaço interlamelar.

Em muitas classes de sólidos lamelares, as lamelas possuem carga elétrica devido às substituições isomórficas de íons de cargas diferentes na rede. Entre estes últimos se incluem diferentes tipos de argilas, hidróxidos duplos lamelares e fosfatos de metais em estado de oxidação IV+. Para alcançar a neutralidade eletrônica da estrutura, íons de carga contrária, normalmente solvatados por água ou outras moléculas polares, ocupam a região interlamelar e são conhecidos por íons de compensação. [52]

Nos materiais lamelares ocorrem processos de intercalação tais como os que ocorrem nos argilominerais do grupo das esmectitas, calcogenetos de metais de transição, hidróxidos duplos lamelares, grafite, etc. Os processos de intercalação envolvem a metodologia de troca iônica e reações de rearranjo redox. A terminologia “rearranjo redox” é usada para demonstrar que moléculas reagentes são modificadas estruturalmente de forma a gerar espécies iônicas, via processos de óxido-redução dos metais da matriz hospedeira, durante o processo de intercalação. [53]

Os cátions ou ânions intercalados podem ser solvatados por moléculas orgânicas ou inorgânicas variadas [53]. Dependendo da energia de solvatação do cátion, a camada de solvatação é maior ou menor e considerando as pequenas dimensões dos cátions intercalados, as camadas de solvatação definem a variação do espaçamento basal (d , Figura 3). [54,55]

Uma das famílias mais simples nos compostos com estruturas lamelares pertence aos hidróxidos de metais alcalino-terrosos ou de transição. Um dos exemplos mais comuns envolvem a estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), e também, gibbsite, bayerita, nordstrandita e doyleita (variedades polimórficas do $\text{Al}(\text{OH})_3$), entre outros.^[51]

A estrutura mais representativa e adotada por vários hidróxidos simples, é a estrutura da brucita^[56]. Na brucita (Figura 3), átomos de magnésio são coordenados octaédricamente a seis grupamentos hidroxila, sendo que essas unidades são ligadas umas às outras pelas arestas, produzindo lamelas bidimensionais neutras. Nessas lamelas, ambos os lados são preenchidos com grupamentos hidroxila, sendo potencialmente passíveis de serem funcionalizados (reação de intercalação na qual o hóspede reage com a superfície da matriz hospedeira). Exemplos da funcionalização de hidróxidos simples são bastante raros na literatura.^[57-59]

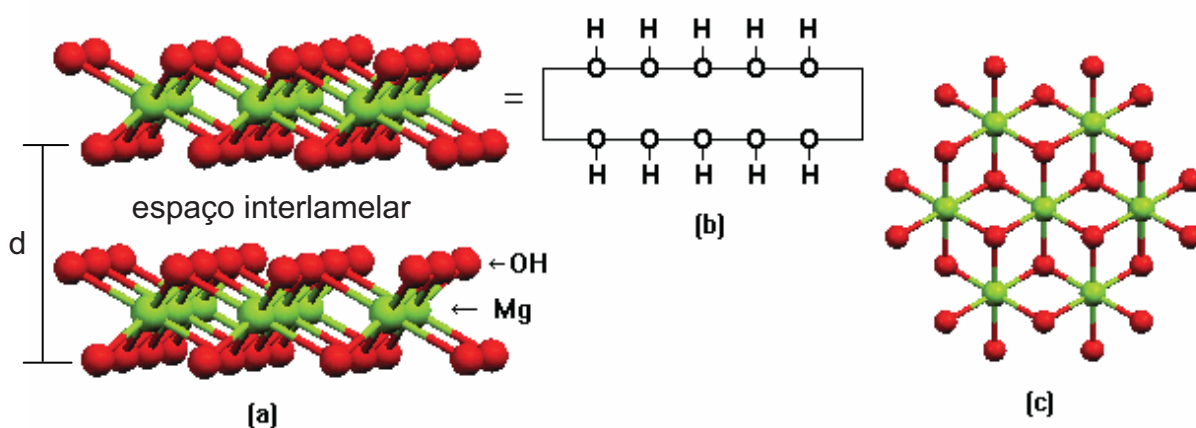


Figura 3: Estrutura da brucita (a), representação esquemática de uma única lamela (b) e visão superior de uma lamela (c). d = espaçamento basal da brucita (0,478nm)^[60]

Na presente dissertação foram utilizados os hidróxidos duplos e hidróxisais lamelares que serão descritos a seguir.

1.4.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) pertencem a uma classe de argilominerais, em que os exemplos mais típicos são os minerais hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e piroaurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$). ^[61]

As lamelas hospedeiras de um HDL são polihidroxicações bidimensionais e as espécies interlamelares são ânions hidratados. Nesses compostos conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita, as camadas duplamente positivas são compensadas por íons carbonato ou nitrato. ^[54]

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo no seu domínio interlamelar espécies aniônicas.

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados no laboratório a um custo relativamente baixo. ^[62]

A composição dos HDL's está representada pela seguinte fórmula geral:



onde A^{m-} é um ânion de carga negativa m ;

M^{II} e M^{III} são metais di e trivalentes respectivamente.

E n é um número variável de moléculas de água presente no material. ^[63]

A estrutura destes materiais pode ser descrita como derivada da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) em que os átomos de magnésio estão octaédricamente coordenados por grupos hidroxilas. As unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando uma lamela bidimensional infinita. Os íons divalentes podem ser substituídos isomorficamente por íons trivalentes gerando um resíduo de carga positiva que é compensada por ânions que se situam no espaço interlamelar como mostrado na Figura 4.

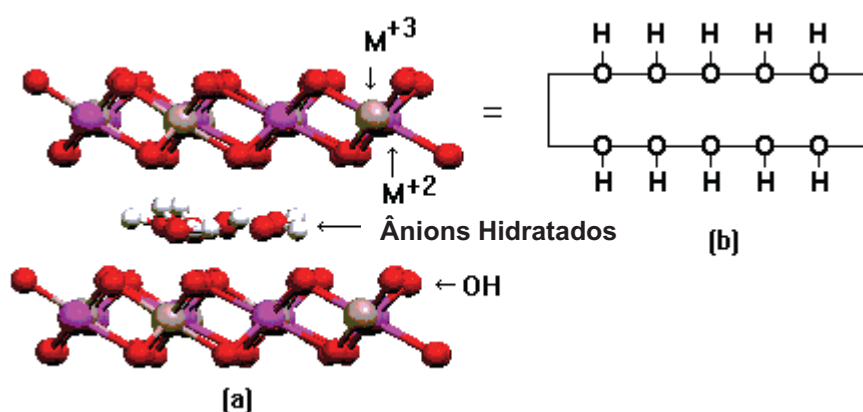


Figura 4: Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (a), representação esquemática de uma única lamela (b).

Um grande número de hidróxidos duplos lamelares naturais ou sintéticos, contendo vários cátions metálicos, tem sido estudado. Os cátions divalentes mais comuns são os de: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, e Ca; e os cátions trivalentes são os de: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Muitos autores utilizaram diversas combinações destes cátions di e trivalentes na síntese de HDL's, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado. Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte desta estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å. [62,64,65]

Para um composto ser classificado como HDL, não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálico. Existem exemplos na literatura de síntese de HDL's contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente. Através da formula geral é possível prever diversas combinações de cátions, que poderiam originar HDL's. A Tabela 1 apresenta várias destas combinações, que já foram estudadas e produziram hidróxidos duplos lamelares. [62]

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes com trivalentes que produziram HDL's.

Cátions	Trivalente								
Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	X	X	X				X		
Ni	X	X	X	X		X			
Zn	X		X						
Cu	X		X						
Co	X			X					X
Mn	X				X			X	
Fe	X	X							
Ca	X								
Li**	X								

* Tetraivalente, ** Monoivalente.

Os HDL's podem também ser obtidos com um único metal em dois estados de oxidação diferentes (Ex.: $[\text{Fe}^{+2}_{1-x}\text{Fe}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), estes HDL's constituem os "green rusts" ou ferrugens verdes. Mais exemplos pode ser observado na Tabela 1, nos casos em que os metais di e trivalente do HDL são formados por um mesmo metal. [66]

A razão entre os cátions di e trivalente nos HDL's (M^{2+}/M^{3+}) pode variar entre $0,5 > x > 0,14$, sendo x a fração de metais trivalentes presente no HDL (EQ.2). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo esta uma grande influência sobre as propriedades do material, como a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. De forma geral um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material, o efeito é um pouco mais complexo sobre as propriedades de troca iônica. Uma redução nesta razão (ou aumento da densidade de carga) dificulta a cinética do processo de troca e o contrario, diminui a capacidade total de troca aniônica do material. ^[62]

Existe uma grande quantidade de ânions, em geral hidratados, que podem se alojar no espaço interlamelares dos HDL's. Algumas espécies típicas presentes nos espaços interlamelares são:

- haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- oxoânions não-metálicos (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- , etc.);
- polioxo-metalatos (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, etc.);
- complexos aniônicos de metais de transição ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, etc.);
- ânions orgânicos (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$, etc.);
- polímeros aniônicos (PSS, PVS, etc.). ^[64]

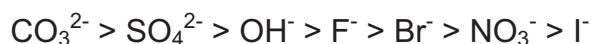
Como os ânions hidratados estão alojados nos espaços interlamelares, estes são livres para se movimentarem, o que atribui a esses compostos a capacidade de troca iônica. Os íons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação. ^[52]

Os HDL's podem ser sintetizados por vários métodos (síntese direta e indireta). Os principais métodos utilizados em síntese direta são:

- *Método do sal-base*: também chamado de co-precipitação, consiste na co-precipitação a pH constante, onde uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada à uma solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH durante a síntese é controlado e mantido constante através da adição de uma solução alcalina, sob forte agitação à temperatura ambiente.
- *Método do sal-óxido*: este método de síntese consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Neste caso quantidades constantes da solução do metal trivalente são adicionadas sobre uma suspensão do óxido do metal divalente. Esta adição é feita de maneira lenta de forma que se mantenha o pH constante.
- *Síntese hidrotérmica*: neste último bem menos utilizado, os dois cátions, di e trivalente, são utilizados na forma de óxidos. Esses óxidos são suspensos em água onde se adiciona uma solução contendo o ácido cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos no lugar da solução de ácido, se utiliza o seu anidrido, sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura.

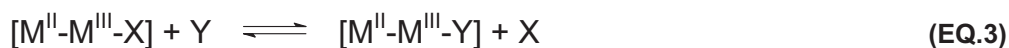
Os métodos de síntese indireta envolvem a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor. Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar são:

- *Troca iônica direta em solução:* Neste método um fator que deve-se dar importância é a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar. A capacidade de estabilização de alguns ânions pode ser ordenada como:



Esta série torna a reação de troca iônica dependente da carga e também dependente do tamanho, e geometria do ânion a ser substituído, bem como do ânion a ser intercalado. [67]

Assim a troca iônica é processada em uma solução concentrada do ânion de interesse, e normalmente um HDL contendo íons cloreto ou nitrato é utilizado como precursor. O ânion a ser intercalado deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela do que o precursor, além de estar presente em quantidade suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido da troca (EQ.3).



- *Troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido:* Neste método utiliza-se como precursor um HDL contendo carbonato ou um ânion orgânico intercalado. Isto é justificável pelo fato destes ânions serem protonáveis em valores de pH baixo. Para o ânion carbonato, como o mesmo é eliminado do meio reacional na forma de dióxido de carbono, é possível a utilização de soluções diluídas do ânion a ser intercalado. Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido. Uma desvantagem deste método é que o ataque ácido provoca uma destruição parcial das lamelas do HDL.

- *Regeneração do precursor calcinado, em meio contendo o ânion a ser substituído:* Esta técnica se utiliza de uma propriedade dos HDL's conhecida como "efeito memória", onde o HDL precursor é primeiramente calcinado a uma temperatura média de 500°C onde nesta etapa é gerado um óxido duplo do HDL. Quando este óxido entra em contato com uma solução básica contendo o ânion de interesse, este recupera a estrutura lamelar do HDL, intercalando o ânion presente na solução. [62,67-71]

Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDL's podem apresentar uma grande variedade de aplicações, entre as aplicações mais exploradas podemos citar o uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, como adsorventes e trocadores aniônicos, em aplicações farmacêuticas, além de outras aplicações potenciais. [62-64]

1.4.2 Hidróxisais

Os hidróxisais lamelares (HSL) pertencem a uma classe de compostos com estruturas lamelares um pouco mais complexas do que a estrutura da brucita, sendo estruturas típicas pertencentes a essa classe a hidroxizinquita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$), hidróxinitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [72] ou ainda o hidróxiacetato de cobre(II) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) [73] e o hidróxinitrato de cobre (II) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$).

Os hidróxisais lamelares são considerados uma modificação das lamelas de hidróxido do tipo da brucita modificado com ânions interlamelares. Desta forma os hidróxisais lamelares são estruturalmente semelhantes aos HDL's, entretanto a capacidade de troca iônica destes materiais é de outra natureza. ^[74]

Os hidróxisais lamelares podem ser classificados em dois tipos, uma classe baseada na estrutura do hidróxinitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), onde o ânion intercalado não coordena diretamente com o metal, e uma outra classe baseada na estrutura do hidróxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$), onde um quarto das hidroxilas que coordenam com o metal são substituídas pelo ânion intercalado.

Como nesses compostos, parte dos grupamentos hidroxila é substituída por outros ânions trocáveis, normalmente estes se apresentam hidratados, onde a lamela ganha uma carga ficando com uma configuração $[\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}]^{x+}$, (no caso de hidróxisais de metais divalente). A formulação típica pode ser escrita como (EQ.4):



Onde M^{x+} = metal com carga x+, tais como Mg, Ni, Zn, Cu, Co e B= ânion com mesma carga que o ânion hidroxila e diâmetro semelhante, tais como NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . ^[75]

No caso de um hidróxisal possuir em sua composição dois metais divalentes, este é chamado de hidróxisal duplo (HSD) e possui uma formulação genérica. $\text{M}^{2+}_{1-y}\text{M}^{2+}_y(\text{OH})_{2-x}(\text{B}^{n-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. ^[74]

1.4.2.1 Hidróxinitrato de zinco

O hidróxinitrato de zinco poder ser considerado uma variação estrutural hipotética do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (que possui lamela semelhante à da brucita), onde um quarto dos átomos de zinco presentes em sítios octaédricos é removido da lamela. Cada octaedro ocupado por íons Zn^{2+} compartilha suas arestas com dois octaedros vazios e quatro octaedros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa $([\text{Zn}_3(\text{OH})_8]^{2-})$.

Para compensar esta carga negativa átomos de Zn se coordenam em sítios tetraédricos acima e abaixo dos octaedros vazios da lamela. Três vértices do tetraedro se coordenam aos íons hidróxido da lamela de octaedros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Desta forma a lamela resultante possui carga positiva, $[\text{Zn}_3 \text{ oct } (\text{OH})_8 \text{Zn}_2 \text{ tetr } (\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, onde “oct” e “tetr” indicam os íons zinco nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente.

Para compensar a carga positiva da lamela resultante, íons nitrato ocupam a região interlamelar do composto em uma posição perpendicular ao plano das lamelas. Os íons nitrato não se coordenam diretamente aos íons metálicos e a estrutura lamelar é mantida através de pontes de hidrogênio, onde dois átomos de oxigênio dos íons nitrato fazem pontes de H com moléculas de água e o terceiro faz ponte de H com as hidroxilas da lamela. Assim, o empilhamento das lamelas do hidróxinitrato de zinco possuem um espaçamento basal da ordem de 0,9 nm e as lamelas são deslocadas através do plano [001] em uma distância $b/2$.^[72]

A Figura 5 apresenta a representação esquemática da estrutura do hidróxinitrato de zinco.

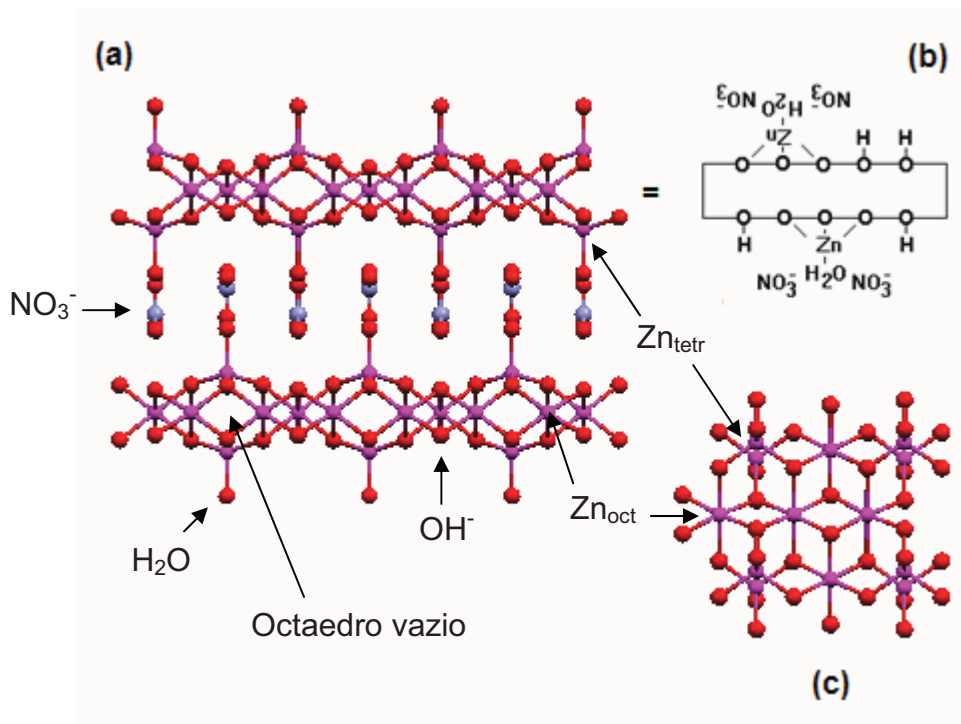


Figura 5: Estrutura do hidróxinitrato de zinco $[Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ visão lateral (a), representação esquemática de uma lamela (b) e visão superior de uma lamela (c). Onde “tetr” e “oct” indicam o zinco presente em um sítio tetraédrico ou octaédrico, respectivamente.

Os hidróxinitratos podem ser produzidos por diversas vias de síntese. As vias de síntese mais comuns presentes na literatura são:

- *Hidratação de óxido + sal*: esta via de síntese consiste em decompor um sal hidratado do metal de interesse ($Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$) em presença de um óxido metálico do mesmo sal (ZnO), o óxido funcionará como um agente hidrolizante. O ânion do sal presente seta o ânion intercalado no hidróxisal; ^[76]
- *Sal + uréia (solução)*: esta técnica consiste na reação da uréia em solução de nitrato de zinco formando monocristais de hidróxinitrato de zinco; ^[72]
- *Sal + uréia (fundido)*: este procedimento é semelhante ao anterior onde a quantidade de água é mínima e o aspecto dos reagentes é de material fundido. ^[77]

- *Método do sal-base*: este procedimento consiste na precipitação do hidróxinitrato de zinco, onde uma solução contendo o metal e o ânion é adicionada de uma base. ^[74]

Os hidróxisais em geral podem potencialmente serem utilizados em diversas aplicações. Podem ser utilizados como precursores de óxidos metálicos com crescimento topotático, já que a sua estrutura influenciará na estrutura cristalina do óxido obtido após a calcinação, utilizados como trocadores aniônicos, como suporte para catalisadores, entre outras aplicações. ^[72-78]

1.5 MAGNETISMO EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Como na presente dissertação estamos tratando de sistemas granulares contendo nanopartículas de ferro, que por sua vez é um material ferromagnético, torna-se interessante fazermos algumas considerações em relação da influência do tamanho das partículas sobre esta propriedade física.

São observados os efeitos do tamanho no caso das propriedades magnéticas. Um material ferromagnético em tamanho macroscópico é caracterizado através de domínios magnéticos contendo milhares de spins atômicos. Os spins estão alinhados dentro dos domínios, mas diferentes domínios apontam em direções diferentes. As transições de fase de materiais ferromagnéticos correspondem ao estabelecimento de uma ordem magnética de longo alcance onde os domínios são alinhados. ^[79]

A diferença entre um simples paramagnetismo e ferromagnetismo é mostrada na Figura 6. (Elétrons desemparelhados ou spins estão representados por setas nesta figura). Num simples sólido paramagnético os spins estão orientados aleatoriamente em ausência de um campo magnético (Figura 6A) por causa do movimento térmico e não interagem. Em presença de um campo magnético o sólido paramagnético tem seus spins alinhados ao longo do campo magnético ou em oposição, e a magnetização resultante é pequena (Figura 6B). Esta propriedade é devido a ausência de comunicação ou ordem magnética entre os spins e alguma desordem dos spins induzida termicamente. Além disso, voltam a se orientar desordenadamente quando o campo é removido.

Num sólido ferromagnético, os elétrons desemparelhados comunicam-se fortemente um com o outro e se alinham (mesmo na ausência de um campo magnético) em regiões largas conhecidas como domínios magnéticos (Figura 6C). O tamanho dos domínios varia com o material, mas é enorme quando comparados com o tamanho de um átomo. Na ausência de um campo magnético, os domínios individuais estão ordenados aleatoriamente de modo que a magnetização resultante de uma peça microscópica é pequena ou até mesmo zero. Em presença de um campo magnético (Figura 6D) todos os spins se alinham na direção do campo magnético, resultando numa grande magnetização. Num magneto permanente os domínios não se movem facilmente. Se a orientação dos spins é retida quando o campo aplicado é removido, produz-se um magneto permanente.

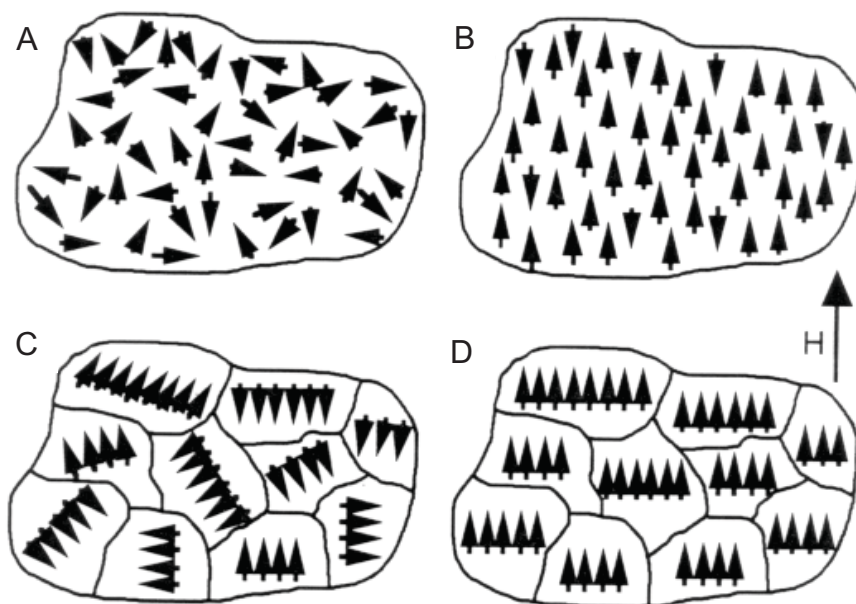


Figura 6: Representação esquemática de um material paramagnético (A), material paramagnético sob influência de um campo magnético (B), material ferromagnético (C) e material ferromagnético sob influência de um campo magnético (D). H = campo magnético.

Desta forma, os cientistas imaginaram que indo para tamanhos de partículas menores, tais como, clusters ou nanopartículas, a ausência de paredes de domínio (já que estes são menores que um monodomínio magnético) e correlações de longo alcance resultaria em um sistema mais simples. Mas a realidade mostrou um comportamento totalmente oposto do previsto. ^[79,80]

Partículas pequenas de sólidos magnéticos e não-magnéticos exibem uma classe totalmente nova de propriedades magnéticas marcada por efeitos quânticos que ainda não são completamente compreendidos. A Tabela 2 apresenta um breve resumo do comportamento magnético observado em nanopartículas e clusters frente aos respectivos metais no retículo estendido. ^[79]

Tabela 2: Comportamento magnético de metais no retículo estendido e em nanopartículas.

Metal	Retículo estendido (Bulk)	Nanopartícula
Na, K	Paramagnético	Ferromagnético
Fe, Co, Ni	Ferromagnético	Superparamagnético
Gd, Tb	Ferromagnético	Superparamagnético
Cr	Antiferromagnético	Paramagnetismo Frustrado
Rh	Paramagnético	Ferromagnético

Estas diferenças de comportamento magnético mostram que nanomateriais podem possuir importantes aplicações nas diversas áreas que utilizam materiais magnéticos, tais como, armazenamento magnético não-volátil, sensores magnéticos e ímãs permanentes.

As propriedades magnéticas das partículas combinam os efeitos das dimensões reduzidas da superfície e o seu volume reduzido.

Como o tamanho das partículas é normalmente menor que o domínio magnético de um ferromagneto comum, a partícula se comporta então como um único átomo em um monodomínio magnético (onde $\mu = \mu_{at}N$, μ = momento magnético, μ_{at} momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula) para a partícula. [79,80]

A redução no tamanho também conduz a uma diminuição na energia de anisotropia do material. A direção de magnetização pode flutuar então de uma a outra direção por energia térmica ou tunelamento quântico.

Acima de certa temperatura, chamada de temperatura de bloqueio (T_B), existe energia térmica suficiente para a partícula se comportar como um paramagneto, mas com um momento magnético efetivo gigante. Este

comportamento é chamado superparamagnetismo e é observado em nanopartículas e também em clusters muito pequenos.

Os fenômenos de relaxação são importantes para fins práticos (ex. gravação) e são também conceitualmente importantes. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula depende da temperatura de maneira exponencial, e é descrito pela lei de Néel-Arrhenius (EQ.5):

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (\text{EQ.5})$$

onde $E = KV$ é a energia de ativação, K é a constante de anisotropia, V é o volume e k é a constante de Boltzman; a energia de ativação é a altura da barreira de energia que tem que ser vencida para que a partícula inverta a magnetização.

Se o tempo de relaxação é curto, a magnetização não é estável, e temos o fenômeno do superparamagnetismo. É usual se tomar como o tempo τ_0 o valor 10^{-9} s. Para um tempo característico t de uma determinada medida física, podemos definir $V = V_p$, onde V_p é o volume para o qual $\tau = t$. Como τ varia muito rapidamente com o volume, podemos separar dois regimes:

$V < V_p$	$t \gg \tau$	Superparamagnetismo
$V > V_p$	$t \ll \tau$	Magnetização irreversível (como amostra volumosa)

A temperatura de bloqueio é a temperatura abaixo da qual as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam. Tomando $\tau = 1000$ s, $\tau_0 = 10^{-9}$ s, da equação 5, temos que a temperatura de bloqueio do sistema é (EQ.6):

$$T_B = \frac{KV}{25k} \quad (\text{EQ.6})$$

Dependendo da temperatura encontramos dois regimes:

$T < T_B$ equivale ao ferromagnetismo

$T > T_B$ superparamagnetismo ($M_r = H_c = 0$)

A magnetização de uma amostra superparamagnética segue uma função de Langevin (EQ.7):

$$M = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \quad (\text{EQ.7})$$

Onde $\mu = M_s V$ é o momento magnético do grão, M_s a magnetização de saturação do sistema e V é o volume médio da amostra. Este momento pode ser muitas vezes ($10^2 - 10^4$ vezes) maior que o momento μ_e de um elétron ($\mu_e \sim 1 \mu_B$).^[81]

A Figura 7 apresenta um ciclo de histerese de um material ferromagnético. Este é um experimento frequentemente empregado no estudo de materiais magnéticos. Este comportamento também é seguido para os materiais superparamagnéticos quando estão em um ambiente em que é permitida a interação entre os spins das partículas magnéticas, ou seja, abaixo da temperatura de bloqueio. Quando a medida é realizada acima da temperatura de bloqueio a agitação térmica não favorece a interação entre os spins das partículas resultando

em valores zero para a magnetização remanente e campo coercivo da amostra. Devido à energia térmica os sistemas superparamagnéticos tendem a não saturar.

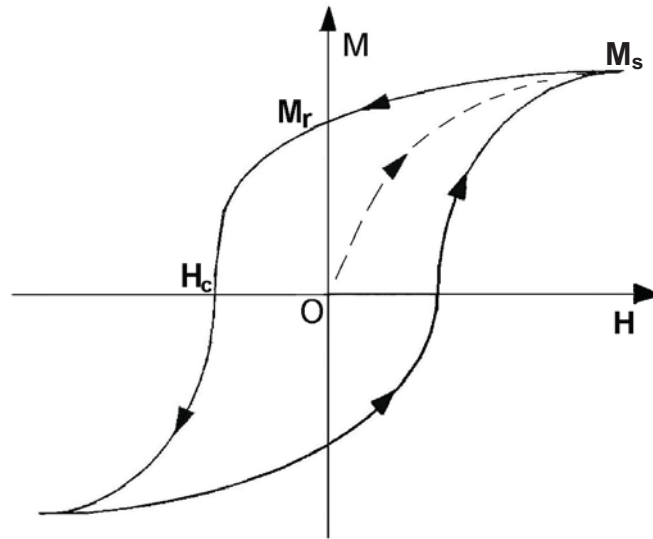


Figura 7: Ciclo de histerese (Magnetização (M) versus o Campo magnético (H)) para um material ferromagnético, onde M_r = magnetização remanente, H_c = campo coercivo e M_s = Magnetização de saturação.

Outro tipo de curva de magnetização geralmente empregada no estudo de materiais nanoparticulados além dos ciclos de histerese são as curvas de Zero-Field Cooling (ZFC) e Field-Cooling (FC), onde a magnetização é medida em função da temperatura a um campo magnético constante. Onde na ZFC a magnetização é registrada sem a presença do campo magnético e na FC com o campo magnético.

A Figura 8 apresenta um típico experimento de ZFC e FC para um sistema constituído por nanopartículas magnéticas. O gráfico no detalhe mostra que acima da temperatura de bloqueio o sistema segue a lei de paramagnetismo de Curie-Weiss (EQ.8):

$$\chi_{cw} = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_c} \quad (\text{EQ.8})$$

Onde χ_{CW} = susceptibilidade de Curie-Weiss, M = magnetização do sistema, H é o campo magnético aplicado na amostra, C = constante, T = temperatura do sistema e θ_C = temperatura de Curie.

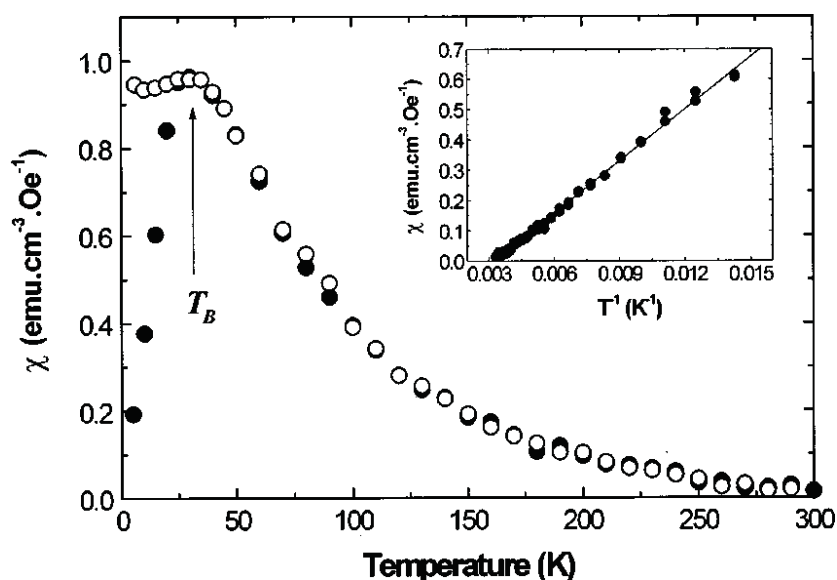


Figura 8: Curvas de ZFC (esferas pretas) e FC (esferas brancas), o gráfico no detalhe demonstra que a curva de FC segue a lei de paramagnetismo de Curie-Weiss. T_B = temperatura de bloqueio do sistema.

Até agora examinamos o comportamento do momento magnético de uma nanopartícula, em função do seu tamanho e da temperatura. Tais partículas, porém, não aparecem na natureza isoladas, mas sempre em aglomerações, seja em sólidos (os sólidos granulares) ou em meios líquidos (os ferrofluidos). Assim, as propriedades físicas dos sistemas formados por nanomagnetos podem ser modificadas de acordo com o interesse científico ou tecnológico específico. ^[82]

Tudo isso indica que as partículas finas magnéticas têm, na era nanotecnológica, um papel muito importante, tanto na ciência quanto na tecnologia.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar novas possibilidades de rotas de síntese de sistemas granulares envolvendo a imobilização de partículas de ferro (metálico ou óxido) em uma matriz de um óxido com característica isolante ou semicondutora. Podemos dividir o objetivo principal do trabalho em:

- Preparação e caracterização dos hidróxidos duplos lamelares do sistema Zn/Al e Mg/Al e seus produtos da intercalação com o ânion complexo hexacianoferrato(III);
- Preparação e caracterização do hidróxinitrato de zinco e seu produto da intercalação com o ânion complexo hexacianoferrato(III);
- Preparação e caracterização de um gel de hidróxido/oxihidróxido de alumínio contendo um HDL do sistema Fe/Al;
- Caracterização dos materiais granulares obtidos após um processo de recozimento dos materiais citados acima (à vácuo e ao ar);
- Estudo das propriedades magnéticas dos materiais granulares obtidos.

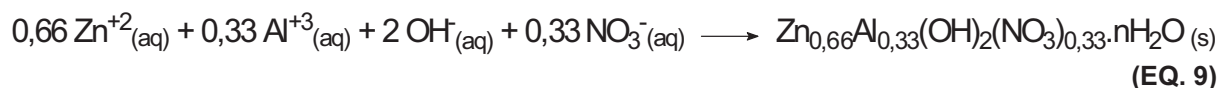
3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 METODOLOGIA A: Nanopartículas de Ferro em uma Matriz de Óxido Misto a partir da Intercalação de um HDL com o Ânion Complexo Hexacianoferrato (III).

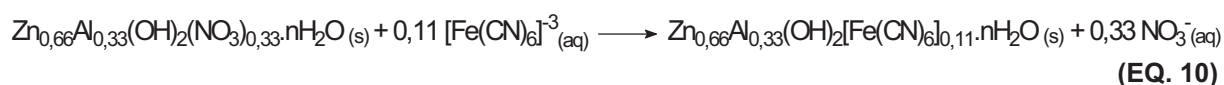
3.1.1.1 Experimento 1

Foram dissolvidos 3,10g ($3,06 \times 10^{-2}$ mols) de KNO_3 , 3,70g ($1,53 \times 10^{-2}$ mols) de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 8,96 g ($3,12 \times 10^{-2}$ mols) de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 20mL de água destilada deaerada. A essa solução foram adicionados 100mL de uma solução de NH_4OH 30% sob agitação a 60°C . O sólido de coloração branca foi imediatamente centrifugado e lavado com água destilada e por último com acetona. O sólido foi secado a 60°C em estufa por 24 horas, obtendo-se provavelmente o HDL com composição $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ abreviado para $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{NO}_3$ (EQ.9) uma vez que foi utilizado um excesso de nitrato para garantir a obtenção deste HDL.



Onde $n\text{H}_2\text{O}$ é um número variável de moléculas de água de hidratação dos íons intercalados presente na amostra.

Dispersou-se 0,3g do HDL $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{NO}_3$ obtido por co-precipitação na etapa anterior em água previamente fervida e descarbonatada com Nitrogênio por 20 minutos, num frasco lavador. Adicionou-se à dispersão, uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até pH próximo a 10. Em seguida, a quantidade requerida de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ para uma razão molar de troca iônica próxima a 3 (0,924 g – $2,81 \times 10^{-3}$ mols) foi adicionada à suspensão do HDL sob forte agitação, este excesso de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (em relação aos íons nitrato trocáveis do HDL) foi utilizado para garantir a reação de troca iônica e minimizar o teor de íons nitrato no HDL. O pH foi mantido próximo a 10. A reação foi conduzida à temperatura ambiente por 72 horas. O produto (sólido amarelo claro) foi envelhecido por 24 horas e depois lavado com etanol e secado a 55°C em estufa por 24 horas. Obtendo-se como produto da reação de troca iônica o HDL com provável composição de $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ abreviado para $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ (EQ.10). Na equação 10 está indicada a reação de troca iônica 1:1 dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ em relação aos íons NO_3^- do HDL, sendo que experimentalmente foi usado um excesso de 3:1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}:\text{NO}_3^-$.



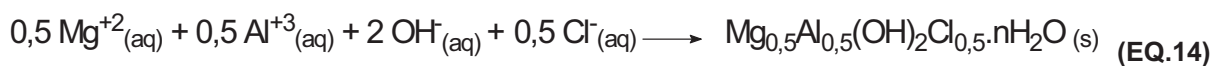
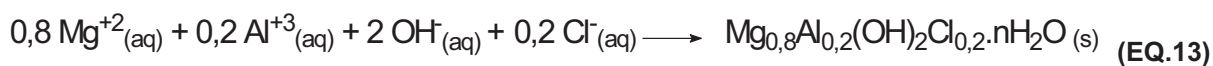
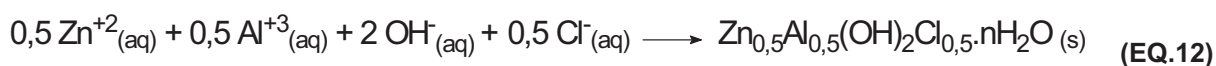
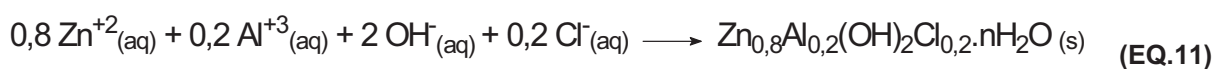
Onde $n\text{H}_2\text{O}$ é um número variável de moléculas de água de hidratação dos íons intercalados presente na amostra.

O HDL obtido após a troca iônica com o ânion complexo hexacianoferrato(III) foi submetido a um tratamento térmico em alto vácuo como descrito na seção 3.1.4. *Tratamento Térmico das Amostras.*

3.1.1.2 Experimento 2

Foram sintetizados quatro HDL's diferentes, dois HDL's contendo Zn e Al ($\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0,2}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e dois HDL's contendo Mg e Al ($\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0,2}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}(\text{OH})_2\text{Cl}_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e promovida as suas reações de troca iônica com o complexo hexacianoferrato (III) de potássio. As massas dos reagentes utilizadas nas reações estão dispostas na Tabela 3 bem como as respectivas quantidades de matéria dispostas na Tabela 4.

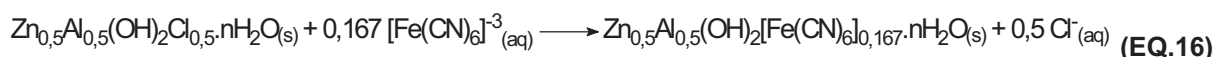
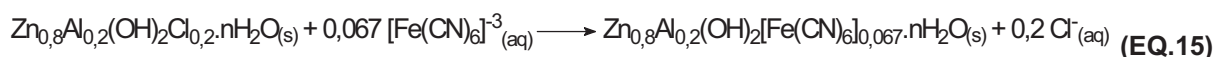
Foram dissolvidos m_A g de cloreto de M^{2+} (zinco ou magnésio) e m_B g de cloreto de alumínio hexahidratado em 35mL de água destilada fervida e deaerada com N_2 . A essa solução foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (m_C g em 15mL de água destilada), sob agitação à temperatura ambiente. Após a precipitação o pH foi mantido em 10 com uma solução 0,1 mol/L de NaOH. O sólido branco foi mantido em repouso por 24h, após este período o material foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes e o sólido secado em estufa por 24 horas à 60°C (EQ. 11-14).



Onde $n\text{H}_2\text{O}$ é um número variável de moléculas de água de hidratação dos íons intercalados presente na amostra.

Os HDL's obtidos serão chamados de $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ (EQ.11), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$ (EQ.12), $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ (EQ.13) e $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$ (EQ.14).

Adicionou-se 0,5g de do HDL obtido na etapa anterior a 30mL de água destilada na presença de m_D g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (razão molar de troca iônica 1:3, $\text{NO}_3^-:[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) em um balão de fundo chato. A mistura ficou sob agitação mecânica em temperatura ambiente por 72 horas. Após este período o sólido amarelo foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes e o sólido secado em estufa por 24 horas à 60°C (EQ.15-18).



Onde $n\text{H}_2\text{O}$ é um número variável de moléculas de água de hidratação dos íons intercalados presente na amostra. Nas equações 15-18 estão indicadas as reações de troca iônica 1:1 dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em relação aos íons NO_3^- dos HDL's, sendo que experimentalmente foi usado um excesso de 3:1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}:\text{NO}_3^-$.

Os HDL's obtidos serão chamados de $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (EQ.15), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (EQ.16), $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (EQ.17) e $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (EQ.18).

Tabela 3: Massas dos reagentes utilizadas nas reações do experimento 2.

		m_A (g)	m_B (g)	m_C (g)	m_D (g)
		$ZnCl_2$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$NaOH$	$K_3[Fe(CN)_6]$
HDL	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2Cl_{0,2}$	1,6699	0,7440	1,4417	0,3348
	$Zn_{0,5}Al_{0,5}(OH)_2Cl_{0,5}$	1,0785	1,8532	1,2546	0,8421

		$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$NaOH$	$K_3[Fe(CN)_6]$
HDL	$Mg_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2Cl_{0,2}$	3,7329	1,1375	1,8849	0,5017
	$Mg_{0,5}Al_{0,5}(OH)_2Cl_{0,5}$	1,9998	2,3409	1,5708	1,0656

Tabela 4: Quantidade de matéria dos reagentes utilizados nas reações do experimento 2.

		n_A (10^{-3} mol)	n_B (10^{-3} mol)	n_C (10^{-3} mol)	n_D (10^{-3} mol)
		$ZnCl_2$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$NaOH$	$K_3[Fe(CN)_6]$
HDL	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2Cl_{0,2}$	12,14	3,03	30,35	1,02
	$Zn_{0,5}Al_{0,5}(OH)_2Cl_{0,5}$	7,65	7,65	30,63	2,55

		$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$NaOH$	$K_3[Fe(CN)_6]$
HDL	$Mg_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2Cl_{0,2}$	18,19	4,54	45,49	1,52
	$Mg_{0,5}Al_{0,5}(OH)_2Cl_{0,5}$	9,69	9,69	38,77	3,23

Os HDL's obtidos após a troca iônica com o ânion complexo hexacianoferrato(III) foram submetidas a um tratamento térmico em alto vácuo como descrito na seção 3.1.4 *Tratamento Térmico das Amostras*.

3.1.2 METODOLOGIA B: Nanopartículas de Ferro em uma Matriz de Óxido de Zinco a partir da Intercalação do Hidróxinitrato de Zinco com o Ânion Complexo Hexacianoferrato (III)

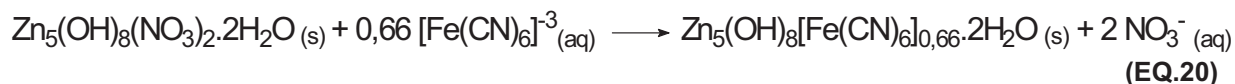
3.1.2.1 Experimento 3

Foram dissolvidos 2,54g ($13,4 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em 10 mL de água destilada deaerada com N_2 . A essa solução foram acrescentados lentamente 10 mL de NH_4OH 30% sob agitação a uma temperatura de 45°C . A temperatura e a agitação foram mantidas por 1 hora. Em seguida o produto foi lavado com água e centrifugado por 5 vezes. O produto obtido foi secado a uma temperatura de 55°C por 24 horas. Obtendo-se o hidróxinitrato de zinco $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abreviado para Zn-OH- NO_3 (EQ.19).



Adicionou-se 0,5027g de Zn-OH- NO_3 a 30ml de água destilada na presença de 0,5285g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (razão molar de troca iônica 1:3 em relação aos íons nitrato trocável do Zn-OH- NO_3 , $\text{NO}_3^- : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$) em um balão de fundo chato. A mistura ficou sob agitação mecânica por um período de 3 dias. Após este período o sólido amarelo foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes e o sólido secado em estufa por 24 horas à 60°C . Obtendo-se o provavelmente como produto da reação de troca iônica $\text{Zn}_5(\text{OH})_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,66} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abreviado para Zn-OH-FeCN (EQ.20). Na equação 12 está indicada a reação de troca iônica 1:1 dos íons

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ em relação aos íons NO_3^- do Zn-OH-NO_3 , sendo que experimentalmente foi usado um excesso de 3:1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}:\text{NO}_3^-$.

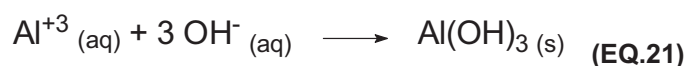


O composto obtido após a troca iônica do hidróxinitrado de zinco com o ânion complexo hexacianoferrato(III) foi submetido a um tratamento térmico em alto vácuo como descrito na seção 3.1.4 *Tratamento Térmico das Amostras*.

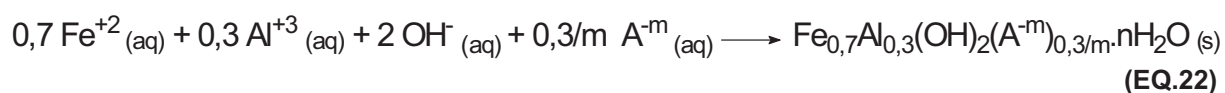
3.1.3 METODOLOGIA C: Nanopartículas de Ferro em uma Matriz de Óxido de Alumínio a partir da Obtenção de um HDL em um Gel de Hidróxido/oxihidróxido de Alumínio.

3.1.3.1 Experimento 4

Duas soluções foram preparadas, a primeira contendo 7,5026g (0,02 mol) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 50ml de água destilada e a segunda contendo 2,3998g (0,06mol) de NaOH em 10ml de água destilada. A solução de NaOH foi adicionada a solução de Al sob agitação mecânica à aproximadamente 60°C, precipitando assim um gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerita) onde este então teve seu pH fixado em 10 com uma solução de NaOH 0,1 mol/L (EQ.21).



Ao gel formado adicionou-se uma solução de Fe^{+2} e Al^{+3} contendo 0,1112g (4×10^{-4} mol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,0641g ($1,71 \times 10^{-4}$) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 20ml de água destilada. Após a adição da solução de Fe^{+2} e Al^{+3} houve a precipitação de um sólido levemente esverdeado dentro do gel branco (EQ.22). O material resultante foi mantido a 60°C e agitação por 24 h. Após este período o sólido amarelo-claro foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes e o sólido secado em estufa por 24 horas à 50°C .



Onde $n\text{H}_2\text{O}$ é um número variável de moléculas de água de hidratação dos íons intercalados presente na amostra e A^{-m} um ânion (NO_3^- , SO_4^{-2}) intercalado no HDL.

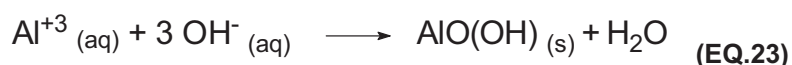
O composto misto obtido foi submetido a um tratamento térmico em alto vácuo como descrito na seção 3.1.4 *Tratamento Térmico das Amostras*.

3.1.3.2 Experimento 5

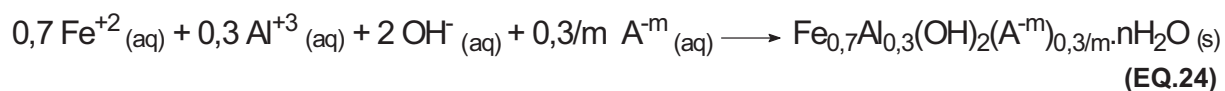
Várias amostras foram preparadas, contendo diferentes teores de ferro seguindo o mesmo procedimento do experimento 4, com a diferença que neste experimento foram utilizadas béqueres de polietileno no lugar dos béqueres de vidro utilizados no experimento anterior. Esta providencia foi tomada para evitar uma possível lixiviação de silício do vidro do béquer para a solução do experimento. As

massas dos reagentes utilizadas nas sínteses estão dispostas na Tabela 5 as respectivas quantidades de matéria estão dispostas na Tabela 6.

Duas soluções foram preparadas, a primeira contendo m_A g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em x mL de água destilada e a segunda contendo m_B g de NaOH em y mL de água destilada. A solução de NaOH foi adicionada a solução de Al^{+3} sob agitação mecânica à aproximadamente 60°C, precipitando assim um gel de $\text{AlO}(\text{OH})$ (Boehmita) (sendo que era esperado a precipitação de um gel de Bayerita como no experimento 4) onde este então teve seu pH fixado em 10 com uma solução 0,1 mol/L de NaOH (EQ.23).



Ao gel formado foi adicionado uma solução de Fe^{+2} e Al^{+3} contendo m_C g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e m_D g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em z mL de água destilada. Após a adição da solução de Fe^{+2} e Al^{+3} houve a precipitação de um sólido colorido (EQ.24), os tons de cor do sólido variam desde uma coloração fracamente esverdeada para a amostra de menor concentração de ferro até um forte verde escuro para a amostra mais concentrada, o pH do gel formado foi corrigido até 10 com uma solução de NaOH 0,1mol/L.



Onde $n\text{H}_2\text{O}$ é um número variável de moléculas de água de hidratação dos íons intercalados presente na amostra e A^{-m} um ânion (NO_3^- , SO_4^{-2}) intercalado no HDL.

O material resultante foi mantido a 60°C e agitação por 24h. Após este período o sólido resultante (os tons de cores variaram desde uma coloração fracamente amarelada para a amostra de menor concentração de ferro passando por tons de amarelos e alaranjados até um forte marrom para a amostra mais concentrada) foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes e secado em estufa por 24 horas à 50°C.

Tabela 5: Massas dos reagentes utilizadas nas reações do experimento 5.

Teor de Fe (g%)	Gel de AlO(OH)		HDL		x (mL)	y (mL)	z (mL)
	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O m _A (g)	NaOH m _B (g)	FeSO ₄ .7H ₂ O m _C (g)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O m _D (g)			
0,54g%	37,5130	12,0079	0,1397	0,0816	250	50	60
1,04g%	7,5033	2,4200	0,0556	0,0339	50	10	20
4,06g%	7,5041	2,4078	0,2232	0,1291	50	10	20
7,81g%	7,5120	2,4017	0,4454	0,2664	50	10	20
14,09g%	37,518	12,0008	4,4493	2,5673	250	50	60

As diferenças de massas que ocorrem entre as amostras com 0,54g% e 14,09g% são devidas ao preparo de 5 gramas de material para estas amostras e o preparo de 1 grama de material para as amostras restantes.

Tabela 6: Quantidade de matéria dos reagentes utilizados nas reações do experimento 5.

Teor de Fe (g%)	Gel de AlO(OH)		HDL	
	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O n _A (mol)	NaOH n _B (mol)	FeSO ₄ .7H ₂ O n _C (mol)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O n _D (mol)
0,54g%	0,10	0,30	5x10 ⁻⁴	2,13x10 ⁻⁴
1,04g%	0,02	0,06	2x10 ⁻⁴	8,55x10 ⁻⁵
4,06g%	0,02	0,06	8x10 ⁻⁴	3,42x10 ⁻⁵
7,81g%	0,02	0,06	16x10 ⁻⁴	6,84x10 ⁻⁵
14,09g%	0,10	0,30	1,6x10 ⁻²	6,84x10 ⁻³

Os compostos mistos obtidos foram submetidos a dois tipos diferentes de tratamento térmico, um tratamento térmico sob vácuo e outro realizado ao ar como descrito a seguir.

3.1.4 Tratamento Térmico das Amostras.

Todas as amostras sintetizadas foram submetidas a um tratamento térmico em alto vácuo (da ordem de 1×10^{-8} torr) em um forno tubular que utiliza lâmpadas como fonte de aquecimento. O vácuo foi obtido através de uma bomba mecânica (pré-vácuo) seguido da utilização uma bomba difusora. As amostras foram colocadas em uma barqueta de quartzo e esta alojada dentro do tubo de quartzo do forno, a rampa de aquecimento do forno foi configurada em $5^{\circ}/\text{min}$ até um patamar de 120°C por 30 minutos para uma pré-secagem das amostras e em seguida uma nova rampa de $40^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ até um patamar de 450°C onde este tratamento perdurou por 2 horas.

As amostras do experimento 5 receberam também um tratamento térmico ao ar em uma mufla convencional. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana para receber o tratamento térmico. A rampa de aquecimento do forno foi configurada em $5^{\circ}/\text{min}$ até um patamar de 120°C por 30 minutos para uma pré-secagem das amostras e em seguida uma nova rampa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até um patamar de 450°C onde este tratamento perdurou por 2 horas. A Tabela 7 apresenta as rampas de aquecimento utilizadas para as amostras.

Tabela 7: Rampas de aquecimentos dos recozimentos ao ar e a vácuo das amostras.

Recozimento	R (°C)	TA (°/min)	T (min)	R (°C)	TA	T (min)
Ar	Amb-120	5	30	120-450	5°/min	120
Vácuo	Amb-120	5	30	120-450	40°/seg	120

R=Rampa de aquecimento; TA=Taxa de aquecimento e t=tempo no patamar.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em dois difratômetros, um difratômetro Rigaku com filtro de Ni para radiação CoK_α ($\lambda = 0,1790 \text{ nm}$) e um monocromador de grafite foi utilizado para as varreduras de θ - 2θ na geometria Bragg-Brentano e um difratômetro Shimadzu, XRD-6000, com radiação CuK_α ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), operando a 40 kV e 30 mA. Todas as análises foram processadas com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ de 4 a 60 em 2θ (graus). Para a realização das análises foi depositada uma pequena quantidade da amostra ainda úmida após a última lavagem do material sobre uma placa de vidro. Esta permaneceu em repouso para a evaporação do solvente. Todas as medidas foram executadas em temperatura ambiente e pó de silício foi utilizado como padrão interno.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IV-TF)

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) foram realizadas em dois equipamentos, um espectrofotômetro Bomem Michelson MB100 e um espectrofotômetro Bio-Rad FTS 3500GX. Pastilhas de KBr foram preparadas após mistura (1%) da amostra de teste com KBr seco prensadas a 8 toneladas. As análises foram realizadas no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio JEOL 1200EX-II, operando a 120 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Um fino pó da amostra foi cuidadosamente depositado sobre uma grade de difração de cobre para análises de difração de elétrons em área selecionada (SAED) e análises em campo claro.

3.2.4 Medidas de Magnetização

As medidas de momento magnético DC foram realizadas com um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) da Quantum Design, MPMS-5S de 1,8 a 400K e campos até 50kOe. Cerca de 0,1 g das amostras foram depositadas dentro de uma cápsula, esta foi preenchida com graxa de alto vácuo e então fixada com o auxílio de linha em um tubo plástico que auxilia como suporte para a amostra durante a realização das medidas. As medidas de momento magnético em baixo campo foram feitas como uma função da temperatura para diferentes valores de campo onde foram combinadas rampas de aquecimento de zero-field cooling (ZFC), seguido por experimentos de field-cooling (FC). Foram realizadas também análises de magnetização contra o campo magnético aplicado em diferentes temperaturas. As medidas envolvendo as propriedades magnéticas das amostras foram realizadas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.2.5 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker ESP 300E na banda-X (9,5 GHz) a temperatura ambiente no Laboratório Regional Sul de EPR da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.2.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Nos experimentos de XPS utilizou-se um espectrômetro de raios-X VG ESCA 3000, operando com raios-X MgK_α (1254 eV), na faixa de 0 a 1100 eV de potencial, com resolução de 0,8 eV, no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As amostras foram analisadas na forma de pastilhas prensadas, sob uma pressão de sete toneladas por 10 minutos, e depois aderidas sobre um suporte de alumínio, com fita resistente a alto vácuo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 METODOLOGIA A: NANOPARTÍCULAS DE FERRO EM UMA MATRIZ DE ÓXIDO MISTO A PARTIR DA INTERCALAÇÃO DE UM HDL COM O ÂNION COMPLEXO HEXACIANO FERRATO (III)

4.1.1 Experimento 1

A Figura 9 apresenta os padrões de difração de Raios-X do HDL $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{NO}_3$ (a), $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ (b) e $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ depois do tratamento térmico à 450°C sob vácuo. (c).

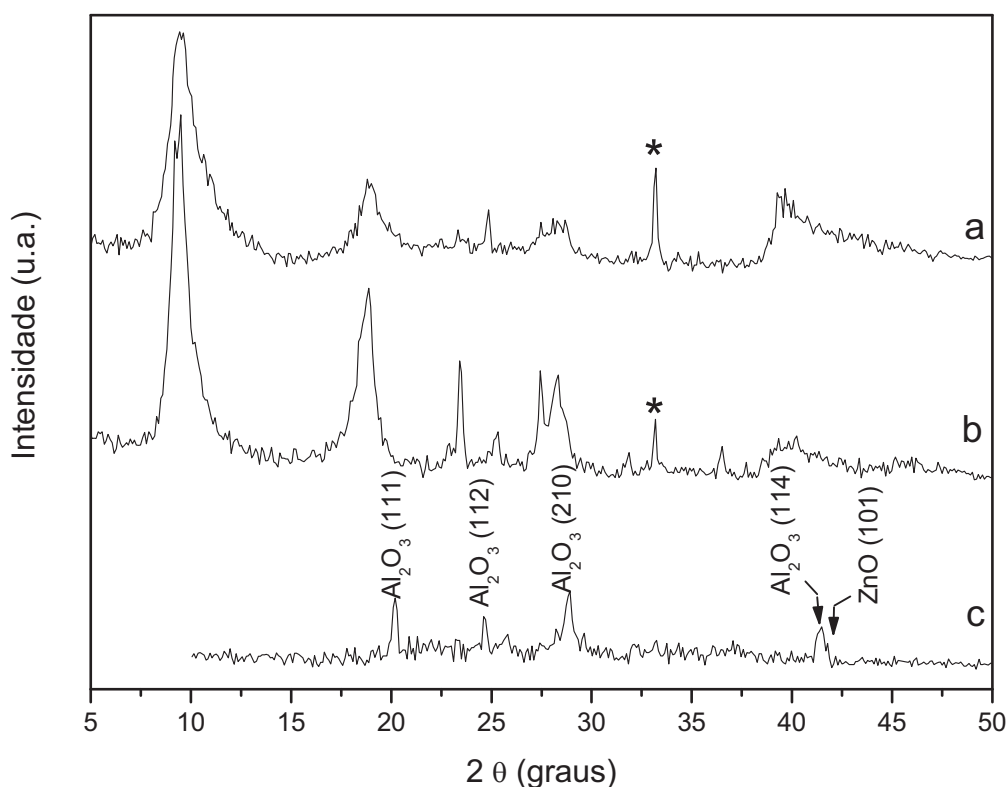


Figura 9: Difratoogramas de raios-X do $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{NO}_3$ ($d=1,07$ nm) (a), $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ ($d=1,09$ nm) (b) e $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ após o tratamento térmico à 450°C sob vácuo (c). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*).

Na Figura 9a observou-se, um composto de baixa qualidade cristalina com uma distância basal de 1,07 nm, mas esta distância observada não condiz com o valor esperado para HDL's intercalados com íons nitrato. Como sais de sulfato, nitrato, e cloreto foram utilizados na síntese do material, sendo esperado assim que o HDL formado apresentasse a sua distância basal relativa ao maior íon, no caso, sulfato. A distância basal de 1,07 nm é usualmente observada quando além do íon sulfato, um sal neutro é também co-intercalado^[83]. Os compostos intercalados exclusivamente com íons carbonato e nitrato deveriam ter uma distância basal de 0,778 nm^[49] e 0,88 nm^[67], respectivamente. Após a reação de troca iônica (Figura 9b), um composto com distância basal de 1,09 nm foi obtido ^[68-70]. Esta distância corresponde à intercalação do íon complexo hexacianoferrato (III), com o seu eixo C_3 perpendicular as lamelas do HDL ^[84] (Figura 10).

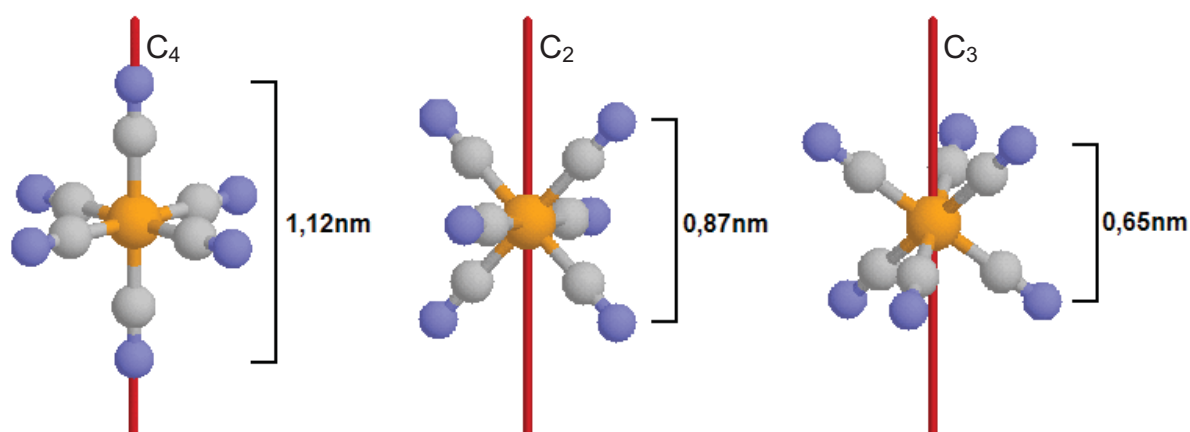


Figura 10: Cálculo das distâncias de comprimento do ânion hexacianoferrato em relação aos seus eixos de simetria. ^[84]

Os valores da literatura para o tamanho do ânion hexacianoferrato para o seu eixo C_3 pode variar entre 0,60 nm e 0,65 nm dependendo do estado de oxidação do ferro ^[84]. Desta forma temos um tamanho de 0,61 nm para o hexacianoferrato (III)

quando comparamos a distância basal do HDL intercalado com o complexo com a distância basal da brucita (0,47nm), como podemos observar a seguir (EQ.25):

$$\Delta d = d_{\text{HDL}} - d_{\text{Brucita}} = 1,09 \text{ nm} - 0,48 \text{ nm} = 0,61 \text{ nm} \quad (\text{EQ.25})$$

Neste caso, a reação de troca não é necessariamente processada inteiramente. Entretanto, a expansão interplanar basal corresponde aos íons com um maior diâmetro, ou seja, o complexo hexacianoferrato (III). Após o tratamento térmico um material policristalino com preponderância a um óxido duplo com composição $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ foi obtido. Não são observados picos referentes a difrações de ferro metálico devido a sua baixa concentração na amostra 2,97 g% (valor teórico calculado levando em consideração a reação de troca iônica completa e a total conversão do ferro presente no HDL/FeCN em ferro metálico).

A Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) do HDL original (a) e depois da reação com o complexo hexacianoferrato (III) de potássio.

O HDL $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{NO}_3$ apresenta bandas características em 619, 1111, 1175 cm^{-1} atribuídas a vibrações de íons sulfato e em 1384 cm^{-1} atribuída a vibrações de íons nitrato (Figura 11a)^[85].

Após a reação de intercalação com o complexo hexacianoferrato (III) de potássio, bandas atribuídas a íons carbonato foram observadas em 1357 cm^{-1} , íons nitrato em 1384 cm^{-1} , íons sulfato em 1109 cm^{-1} e bandas atribuídas ao modo de vibração de estiramento dos cianetos ligados ao ferro em 2110 cm^{-1} , respectivamente (Figura 11b). A posição da banda de cianeto depende da

composição do HDL e possíveis processos de redução/oxidação do ferro do íon complexo hexacianoferrato (III). [68,70]

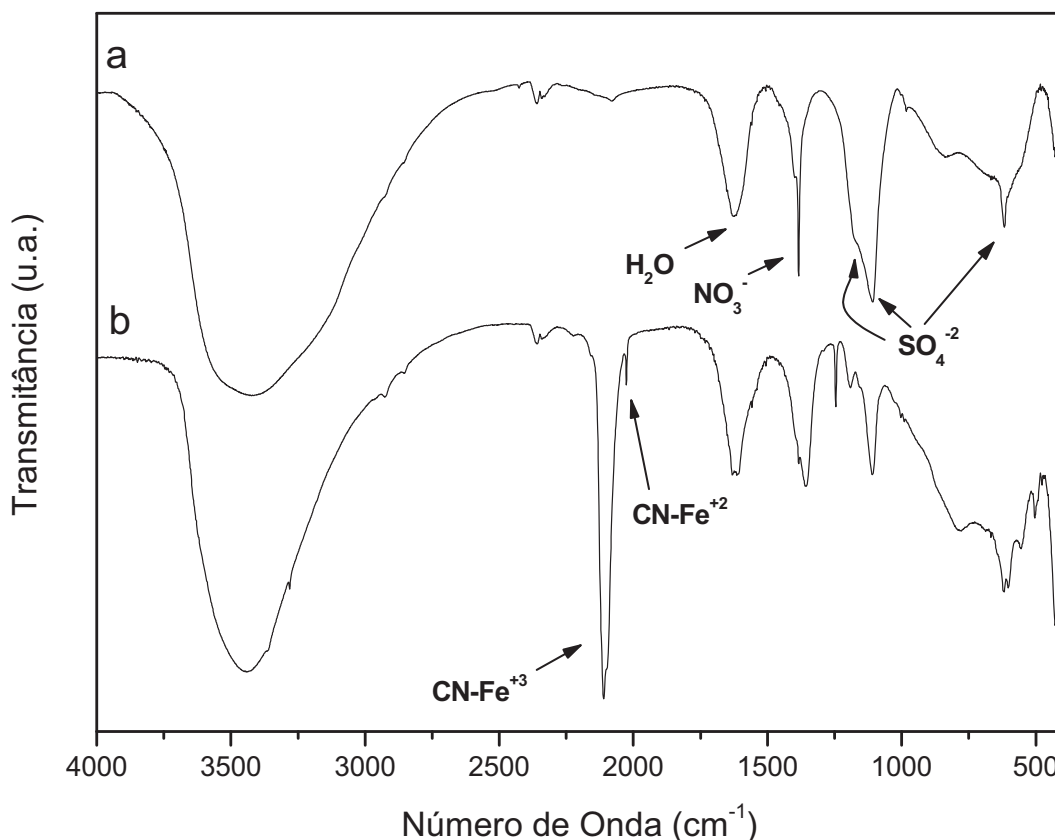


Figura 11: Espectros de infravermelho do HDL Zn_{0,66}Al_{0,33}/NO₃ (a) e Zn_{0,66}Al_{0,33}/FeCN (b).

As bandas de cianetos são muito fortes, demonstrando que em relação à de outros íons presentes na amostra, o íon complexo hexacianoferrato (III) está em grande concentração na amostra. Na Figura 11b ainda podemos observar picos referentes a íons nitratos e sulfato, indicando que estes ainda possuem algumas de suas espécies intercaladas no material, indicando que a reação de troca iônica não foi completa. A banda larga centrada em 3450 cm⁻¹ é referente a vibrações de estiramento de grupos O-H referente a hidroxilas do HDL e a moléculas de água presente na amostra e uma estreita banda na região de 1630 cm⁻¹

é atribuída a modos de vibração angular de moléculas de água adsorvidas/absorvidas/coordenadas. [69]

A Figura 12 apresenta uma representação esquemática dos íons intercalados no espaço interlamelar do HDL, antes e depois da troca iônica com o hexacianoferrato (III).

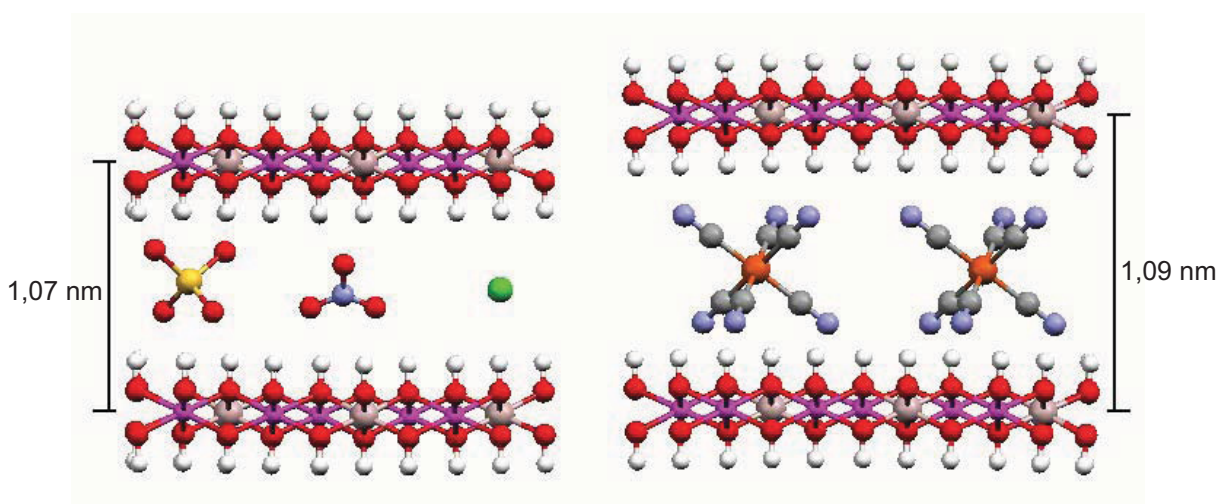


Figura 12: Representação esquemática dos ânions intercalados no HDL. À esquerda íons sulfato, nitrato e cloreto, respectivamente, e à direita a troca pelo hexacianoferrato (III).

Tanto os difratogramas de raios-X (através da distância basal característica para íons sulfato intercalados no HDL) quanto os espectros de infravermelho (através das bandas características de íons nitrato e sulfato) demonstraram que o HDL produzido contém íons sulfato e íons nitrato no seu espaço interlamelar, também não é descartada a presença de íons cloreto apesar de não termos condições de detectá-los nestas análises. Apesar de não estar representado na Figura 12 existe uma pequena quantidade de íons nitrato e sulfato no material após a troca iônica, como as análises de infravermelho comprovaram.

A Figura 13 apresenta a imagem de campo claro obtida para o $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ após tratamento térmico à vácuo (a), padrão de SAED mostrando anéis de difração associados com Al_2O_3 , ZnO e $\alpha\text{-Fe}$ (b).

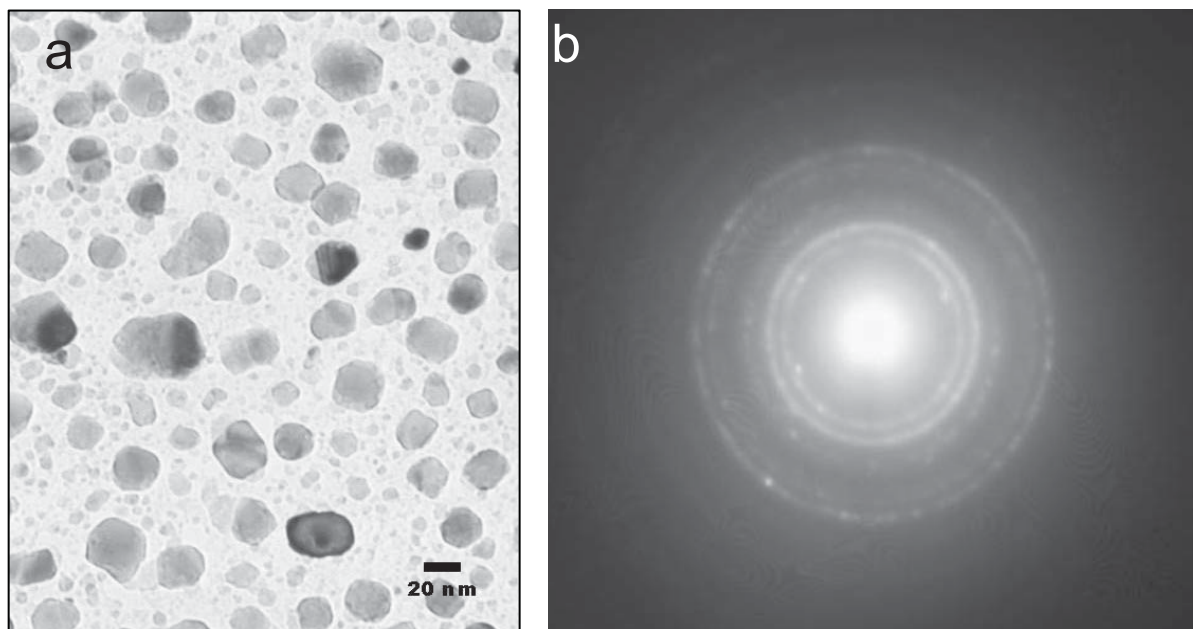


Figura 13: Imagem de campo claro da amostra após tratamento térmico à vácuo obtida com um microscópio eletrônico de transmissão operando a 120kV (a), padrão de SAED de uma área larga da amostra mostrando anéis de difração associados com Al_2O_3 , ZnO e Fe (b).

A Figura 13a apresenta a imagem em campo claro de obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra após o tratamento térmico sob vácuo. As regiões escuras na imagem estão associadas com partículas ricas em Ferro metálico. As partículas de Fe possuem formas arredondadas com limites claros e pequena conectividade. A Figura 13b apresenta o padrão de SAED de uma área com $30\mu\text{m}$ de diâmetro da mesma amostra. O caráter policristalino da matriz de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ^[86,87] é claramente observada nos anéis de difração. Anéis correspondentes à $\alpha\text{-Fe}$ ^[88] também foram observados nos anéis de difração apesar de serem difíceis de serem separados dos anéis da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente na matriz.

A Figura 14 apresenta a análise de XPS obtida para a amostra antes (a) e após (b) o tratamento térmico, ambas após a limpeza da superfície da amostra.

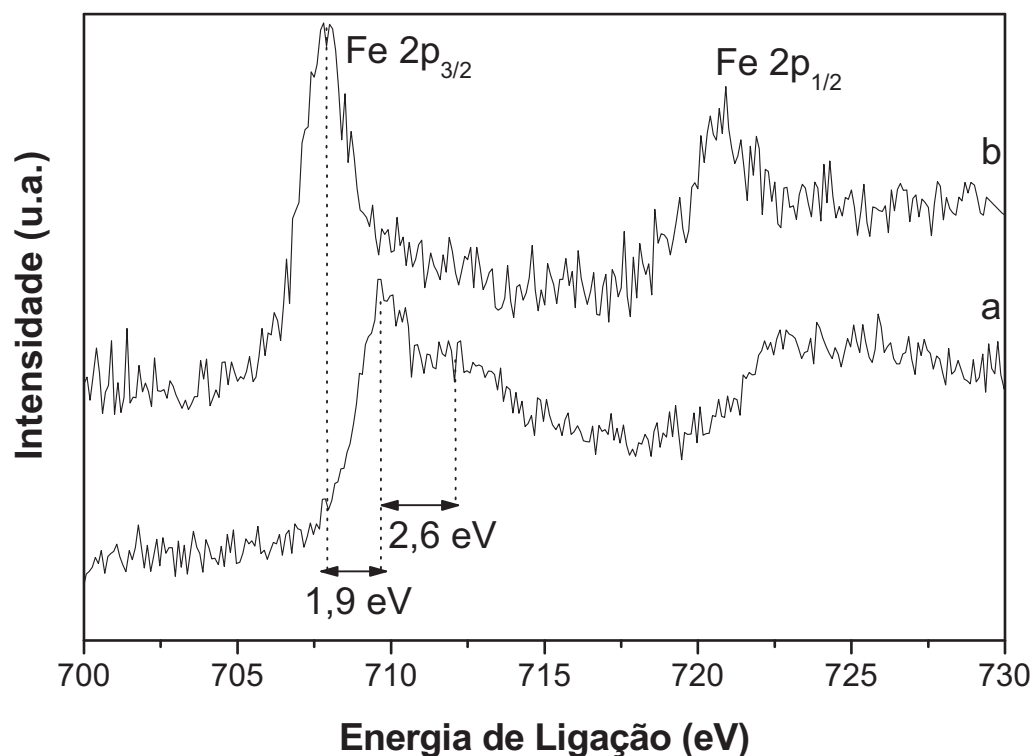


Figura 14: Espectros de XPS para a $\text{Zn}_{0,66}\text{Al}_{0,33}/\text{FeCN}$ antes (a) e depois (b) do tratamento térmico à vácuo.

O HDL intercalado com o hexacianoferrato (III) apresenta dois sinais de emissão para o complexo de ferro com energias de ligação de 709,6 eV e 712,2 eV, que são compatíveis com valores encontrados na literatura para sinais Fe 2p em complexos de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[89]. Pode-se observar um típico pico satélite com uma energia de 2,6 eV maior que a energia para o pico de Fe (III) 2p (Figura 14a). Após o tratamento térmico podemos observar emissões referentes a Fe 2p (Figura 14b), os quais indicam que as nanopartículas dentro da matriz de óxido duplo consistem de partículas de ferro metálico, uma vez que o valor de energia de ligação

corresponde ao valor do retículo extendido (bulk) do ferro ^[89]. Outros sinais de emissão referentes a alumínio, zinco e oxigênio (não mostrados) exibem picos nas posições esperadas para os valores dos óxidos individuais. ^[89]

A Figura 15 apresenta as curvas de magnetização ZFC e FC para campos aplicados de 100 Oe (a) e 1000 Oe (b).

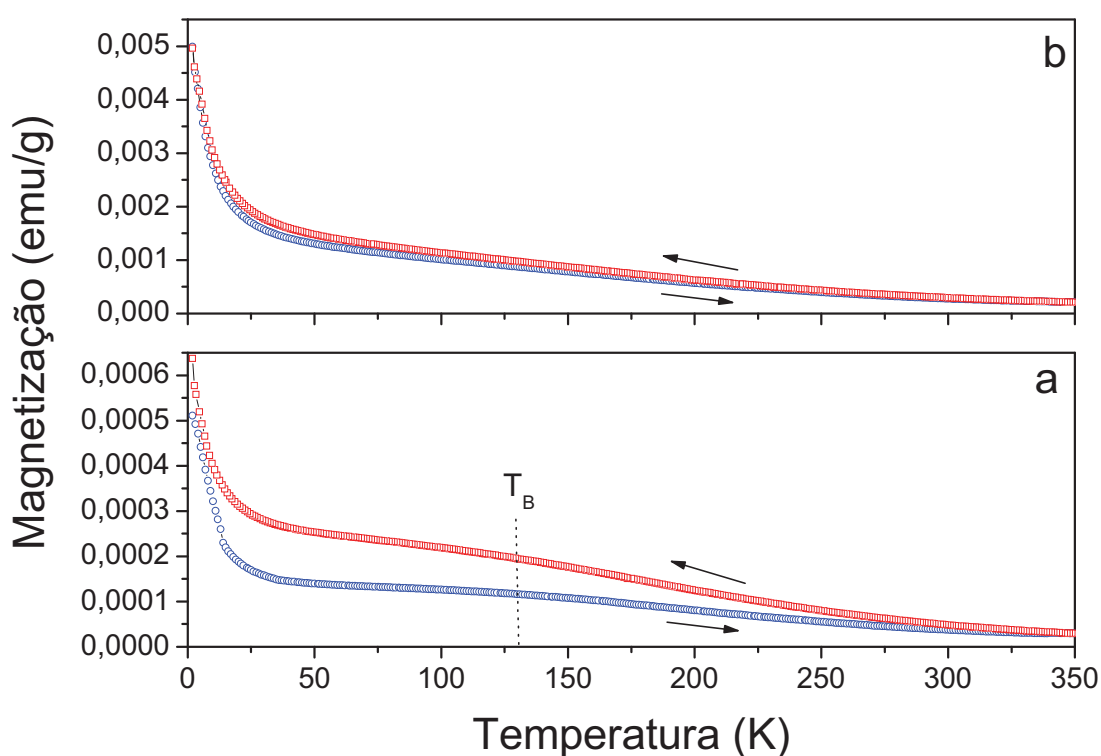


Figura 15: Curvas de ZFC (azul) e FC (vermelha) para campos magnéticos de 100 Oe (a) e 1000 Oe (b).

A existência da distribuição de tamanhos das partículas ferromagnéticas fracamente interagentes é evidenciada pelo pico largo em torno de 130 K (temperatura de bloqueio (T_B) do sistema, Figura 15) em ambas as curvas de ZFC e FC para o campo magnético de 100 Oe.

No Campo magnético de 1000 Oe a irreversibilidade magnética quase desaparece completamente e a lei de Curie-Weiss (Eq.8) é seguida acima de 200 K (Figura 16). O desvio da lei de paramagnetismo de Curie-Weiss apresenta uma mudança de fase magnética de paramagnética para ferromagnética que é característico de sistemas constituídos por nanopartículas de materiais ferromagnéticos.

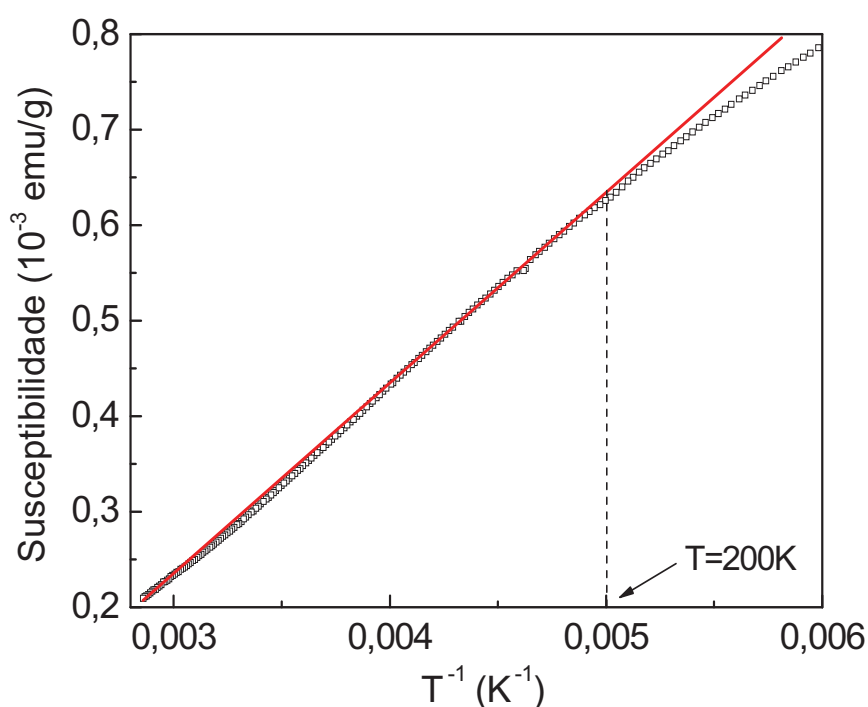


Figura 16: Lei de Curie-Weiss observada em torno da temperatura ambiente.

Um fator interessante nas medidas de magnetização versus a temperatura é que a magnetização aumenta bruscamente abaixo de 40 K nas curvas de FC e ZFC. Uma possível explicação para este fato poderia ser relacionada à existência de um momento magnético associado com íons Fe^{+2} e Fe^{+3} proveniente de uma oxidação parcial das nanopartículas de ferro na interface entre as partículas e a matriz,

resultando em uma orientação progressiva com o campo magnético aplicado a baixa temperatura.

Desta forma foram realizadas medidas de EPR (não mostrada) para checar a presença de Fe^{+3} na amostra, mesmo levando em consideração a alta sensibilidade da técnica para detectar Fe^{+3} esta técnica não apresentou nenhum sinal referente a Fe^{+3} presente na amostra. Por outro lado a quantidade de óxido de Fe^{+2} necessário para aumentar a magnetização como observado na Figura 15 em baixas temperaturas seria certamente detectado através das análises de XPS e SAED, o que não foi observado. Desta forma, só uma resposta paramagnética da matriz sobreposta a resposta das nanopartículas de Fe dentro da amostra poderiam descrever o aumento da magnetização a baixa temperatura.

Também devemos levar em consideração o tempo entre o preparo da amostra e as medidas de magnetizações, enquanto as análises de XPS e EPR foram executadas com a amostra recém preparada, as medidas de magnetização foram coletadas com praticamente um mês após o preparo da amostra, podendo-se desta forma ter oxidado uma fração das nanopartículas geradas no processo de síntese.

A Figura 17 mostra a magnetização da amostra versus o campo magnético em diferentes temperaturas.

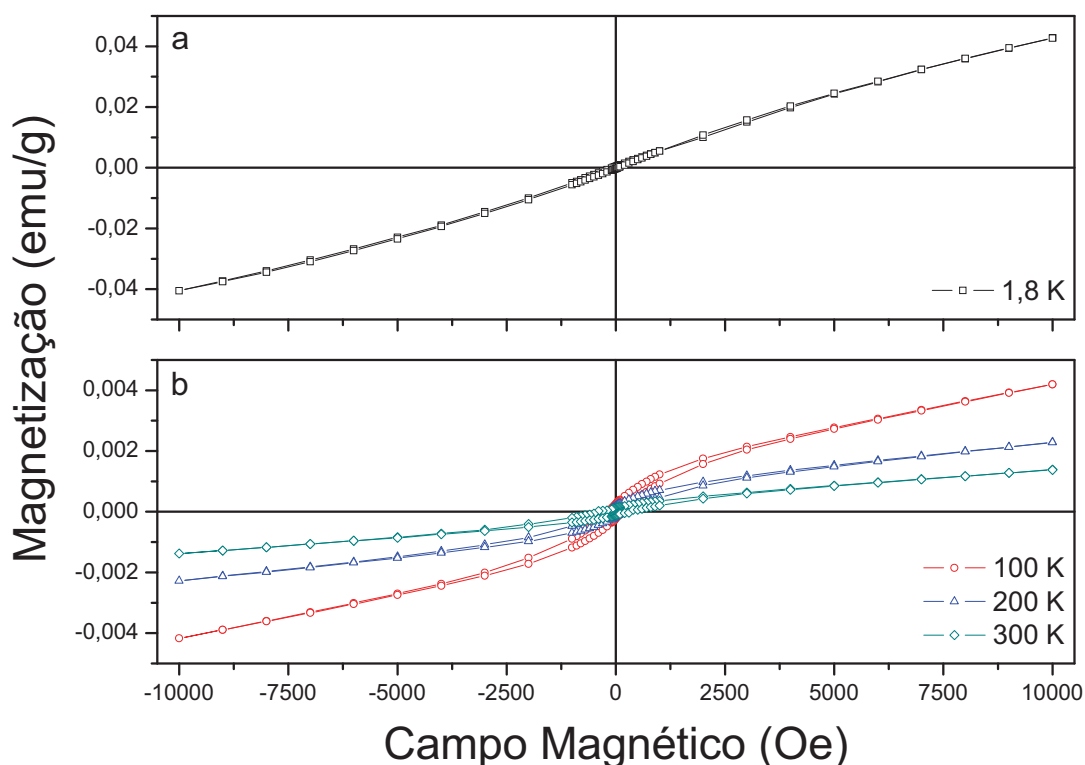


Figura 17: Magnetização versus o campo a diferentes temperaturas. 1,8 K (a) e 100 K, 200 K e 300 K (c)

A dependência da magnetização em relação ao campo e temperatura é característica de partículas magnéticas finas, como podemos observar na Figura 17 onde uma brusca diminuição da magnetização do sistema quando aumentamos a temperatura. Apesar das evidências de uma fraca interação interpartículas como observado na imagem de campo claro (Figura 13a), os loops de histerese não exibem uma magnetização remanente (M_R) e um campo coercivo (H_c) zero para temperaturas acima da temperatura de bloqueio (Figura 17) das partículas (T_B), como seria esperado para sistemas constituídos por partículas que não interagem entre si. Este fato pode ser um indício de pequenos aglomerados de nanopartículas ou partículas grandes o suficiente para possuírem mais de um domínio magnético.

A Tabela 8 apresenta os valores de M_R , H_C obtidas da Figura 17 e também os valores de momento magnético (μ) e magnetização de saturação do sistema (M_S) para as diferentes temperaturas obtidas através da equação de Langevin (Eq.7) a partir das curvas da Figura 17.

Tabela 8: Valores de magnetização remanente (M_R), campo coercivo (H_C), magnetização de saturação (M_S) e momento magnético (μ) para os loops de histerese da Figura 17.

Temperatura (K)	M_R (10^{-4} emu/g)	H_C (Oe)	M_S (10^{-2} meu/g)	μ (μ_B)
1,8	$4,64 \times 10^{-4}$	80	7,88	5,17
100	$2,56 \times 10^{-4}$	150	0,47	801,27
200	$1,77 \times 10^{-4}$	220	0,25	1664,29
300	$1,14 \times 10^{-4}$	328	0,17	1682,31

Por uma análise dos valores contidos na Tabela 8 podemos perceber o grande aumento no momento magnético do sistema, passando de 5,17 μ_B em 1,8 K para 1682,31 μ_B em 300 K sendo este mais um indício da constituição da amostra por um sistema de partículas em escala nanométrica.

Outro fator importante é a dificuldade que os sistemas granulares têm em saturar magneticamente, ou seja, todas as partículas estão com seu momento magnético alinhados com o campo, quando estão acima da temperatura de bloqueio podemos perceber que para a Figura 17a onde o sistema em 10 kOe não está saturado (4×10^{-2} emu/g) e através da equação de Langevin (EQ.7) a magnetização de saturação do sistema seria de $7,88 \times 10^{-2}$ emu/g, sendo o mesmo válido para as outras temperaturas.

Alguns artigos da literatura tratam da redução do Fe presente no complexo a partir da fotólise do complexo, junto da matriz do HDL liberando H_2O , CN, HCN, N_2 , CO, $(\text{CN})_2$ em fase gasosa, mas não é proposto nenhum mecanismo para este fato ^[43]. E levando em consideração que o forno utilizado para o preparo da amostra funciona com lâmpadas, estaríamos também promovendo uma fotólise do material, sob vácuo.

Outro artigo trata da redução de metais quando submetidos a tratamento térmico sob vácuo sob um fenômeno que na literatura chamam de “auto-redução” do metal, mas ainda não é um mecanismo bem consolidado e explicado. ^[96]

De acordo com as análises realizadas podemos dizer que as nanopartículas obtidas na matriz de óxido misto são constituídas por $\alpha\text{-Fe}$, mas ainda não existe um mecanismo claro proposto para a redução do íon Fe^{+3} satisfatório.

4.1.2 Experimento 2

Neste experimento foram preparados quatro diferentes tipos de HDL's, dois de zinco-alumínio ($\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ e $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$) e dois de magnésio-alumínio ($\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ e $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$), todos com íons cloreto como contra-íons das lamelas, após as reações de trocas iônica os materiais foram designados como $\text{M}^{+2}_x\text{Al}_y/\text{FeCN}$ onde $\text{M}^{+2} = \text{Zn}^{+2}$ ou Mg^{+2} e x e y os índices de cada HDL.

A Figura 18 apresenta os difratogramas de Raios-X para os HDL's e suas respectivas reações com o complexo hexacianoferrato (III) de potássio.

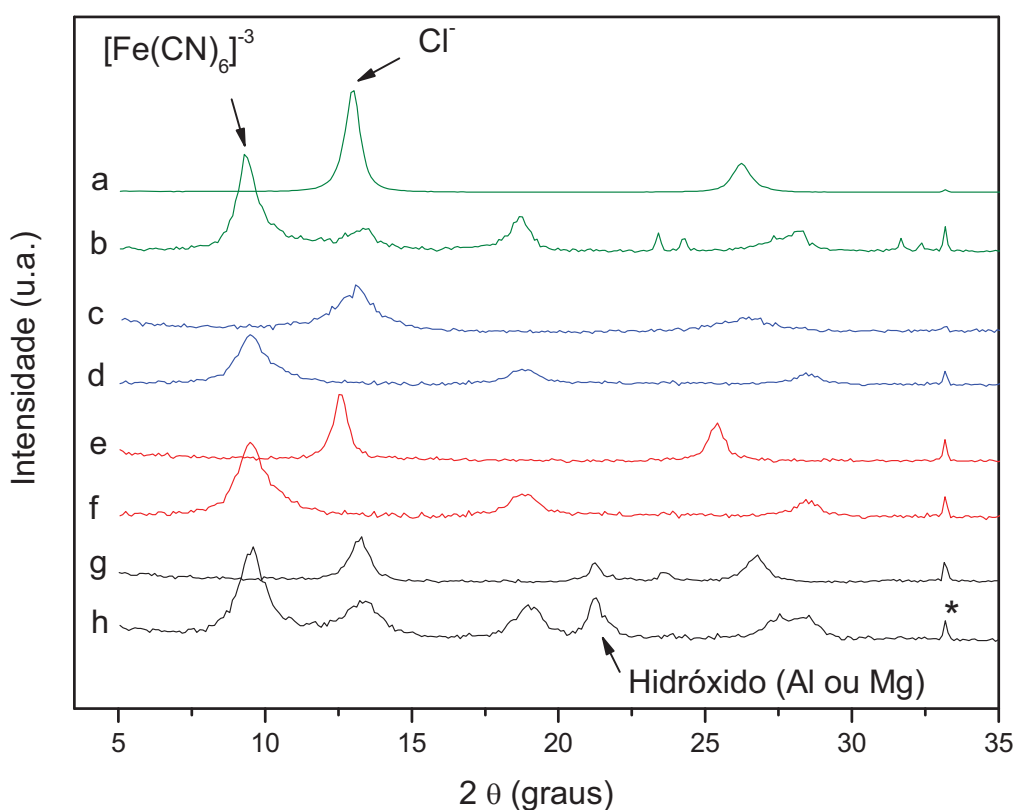


Figura 18: Difratogramas de raios-X referentes aos HDL's sintetizados e suas reações com o hexacianoferrato (III) de potássio: $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ (a), $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (b), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$ (c), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (d), $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ (e), $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (f), $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$ (g), $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (h). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*).

Todos os difratogramas de raios-x dos HDL's (Figuras 18 a, c, e, g) apresentaram um mesmo espaçamento basal próximo de 0,78 nm, pico indicado por Cl⁻ na Figura 18 com a exceção do difratograma e da Figura 18 que apresentou um espaçamento basal de 0,81 nm ^[65]. Todos os HDL's obtidos apresentaram uma baixa cristalinidade. Após as reações com o hexacianoferrato novos materiais foram obtidos na região de 9,4° (2θ) (pico indicado na Figura 18 com [Fe(CN)₆]⁻³), correspondendo a um novo material com uma distância basal de 1,07 nm (Figuras 18 b, d, f, h). Alguns materiais apresentaram uma pequena contaminação com o seu respectivo hidróxido (Figura 18h), ou uma fração do HDL permaneceu sem reagir (figura 18b, 18h).

A distância de 1,07 nm corresponde à intercalação do íon complexo hexacianoferrato (III) ^[68-70], com o seu eixo C₃ perpendicular as lamelas do HDL ^[84]. Como observado nos difratogramas b e h da Figura 18, a reação de troca não foi processada inteiramente. Desta forma a distância basal corresponde ao íon com maior diâmetro, ou seja, neste caso o complexo hexacianoferrato (III).

A Figura 19 apresenta uma representação esquemática da intercalação do complexo hexacianoferrato(III) no HDL/Cl.

Não estão representadas para uma maior clareza da figura, as moléculas de água presentes no espaço interlamelar que hidratam os íons intercalados, tanto antes quanto depois da reação de troca iônica. Também não estão representados na figura após troca iônica, prováveis íons cloretos presentes nos espaços interlamelares dos HDL's.

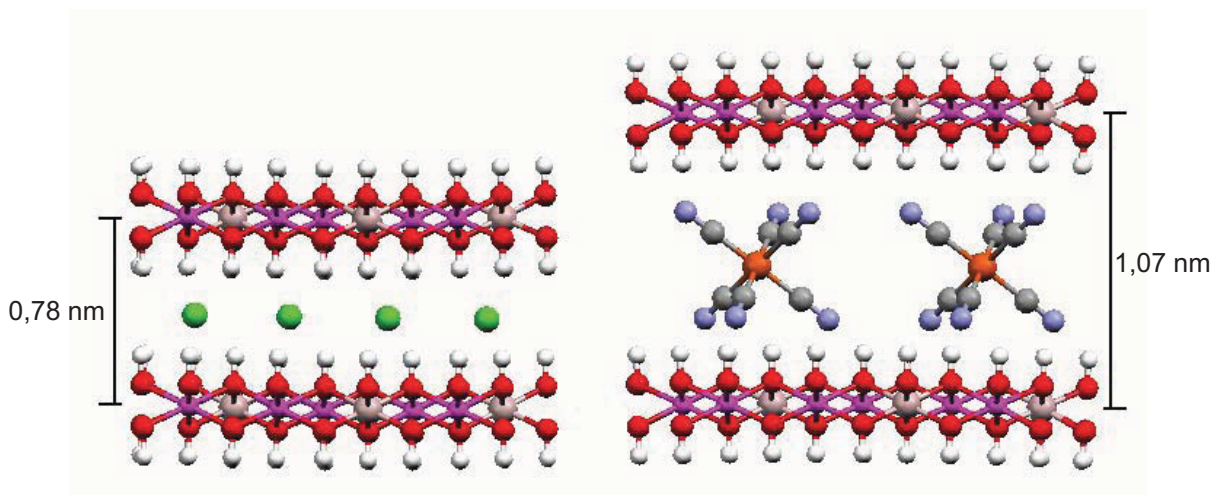


Figura 19: Representação esquemática dos ânions intercalados no HDL. À esquerda HDL intercalado com íons cloreto e à direita a troca pelo hexacianoferrato (III).

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) para os HDL's antes e após a reação de troca iônica.

Os HDL's da Figura 20 (a, c, e, g) apresentam uma banda larga centrada em 3460 cm^{-1} que são referentes a vibrações de estiramento de grupos O-H referente a hidroxilas dos HDL's e a moléculas de água presente na amostra, uma banda na região de 1628 cm^{-1} são atribuídas a modos de vibração angular de moléculas de água. Em 1363 cm^{-1} são observadas bandas referentes a íons carbonato que estão em pequena quantidade intercalado junto com íons cloreto nos HDL's. Os picos abaixo de 1000 cm^{-1} são referentes aos modos de vibração dos das lamelas dos HDL's.^[65]

Após a reação de intercalação dos HDL's com o ânion complexo hexacianoferrato (III), bandas atribuídas a íons carbonato continuam sendo observadas em 1363 cm^{-1} , bandas atribuídas ao modo de vibração de estiramento dos cianetos ligados ao ferro em 2094 cm^{-1} para os HDL's $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ e $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (Figura 20 b, d) e em 2103 cm^{-1} para os HDL's intercalados $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ e $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ respectivamente (Figura 20 f, h). Sendo que a

posição da banda referente ao estiramento de grupos cianeto depende da composição do HDL e possíveis processos de redução/oxidação do ferro do íon complexo hexacianoferrato (III). [68,70]

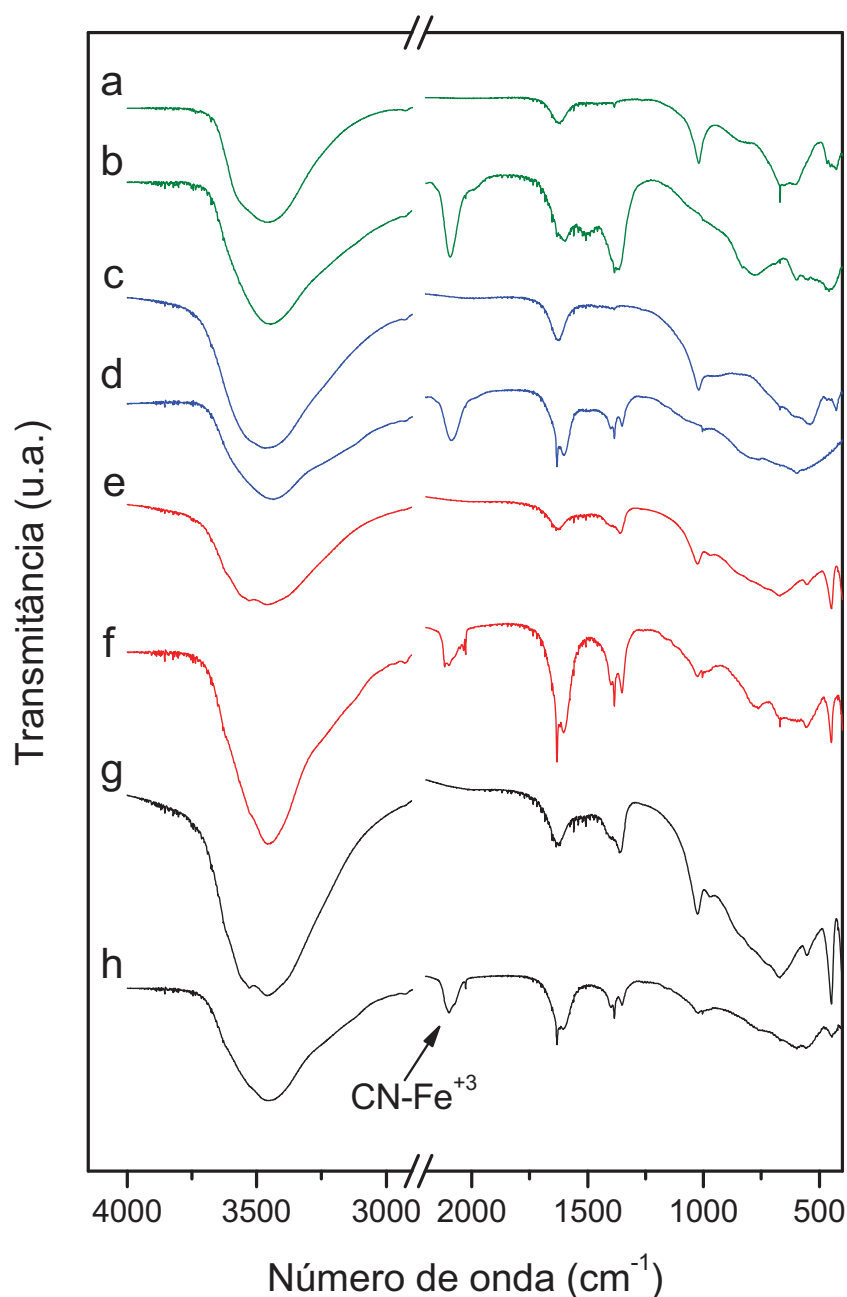


Figura 20: Espectros de infravermelho referentes aos HDL's sintetizados e suas reações com o hexacianoferrato (III) de potássio: $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ (a), $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (b), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$ (c), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (d), $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{Cl}$ (e), $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (f), $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{Cl}$ (g), $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (h).

As bandas do íon hexacianoferrato (III) observadas demonstram que em o íon complexo está intercalado nos HDL's, reforçando as análises de difração de raios-X. A banda larga centrada em 3460 cm^{-1} é referente a vibrações de estiramento de grupos O-H referente a hidroxilas dos HDL's e a moléculas de água presente na amostra e uma estreita banda na região de 1628 cm^{-1} é atribuída a modos de vibração angular de moléculas de água presente na amostra. ^[69]

As Figura 21 e 22 apresentam as imagens de campo claro para os HDL's $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (Figura 21) e $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (Figura 22) após o tratamento térmico à vácuo e padrões de SAED correspondentes.

Podemos observar na Figura 21, apesar de não ter sido obtida uma imagem melhor definida das partículas, as áreas mais escuras são associadas à partículas de ferro metálico, já que estas apresentam uma densidade eletrônica diferente da matriz de óxido misto da matriz (a partir da comparação com uma imagem da mesma área sem a objetiva do microscópio).

O padrão de SAED da área correspondente da imagem de campo claro da Figura 21 (Figura 21 no detalhe) apresenta um caráter policristalino correspondente à matriz constituída por óxido de alumínio ^[86] e óxido de zinco ^[87] como observado nos anéis de difração. Também foram observados anéis de difração correspondente á $\alpha\text{-Fe}$ ^[88].

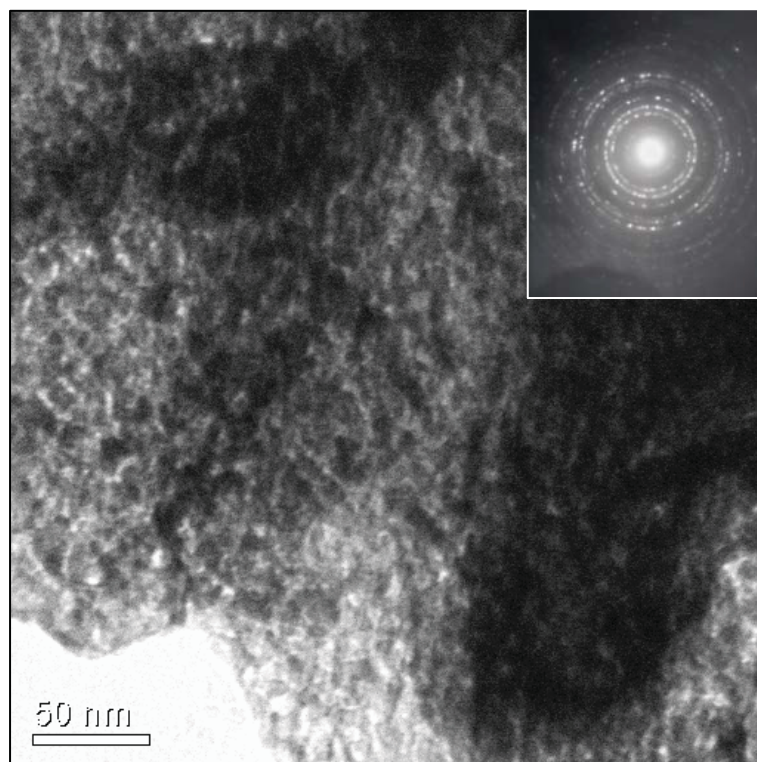


Figura 21: Imagem de campo claro para a amostras $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ após o tratamento térmico à vácuo e padrão de SAED para a área correspondente (Detalhe).

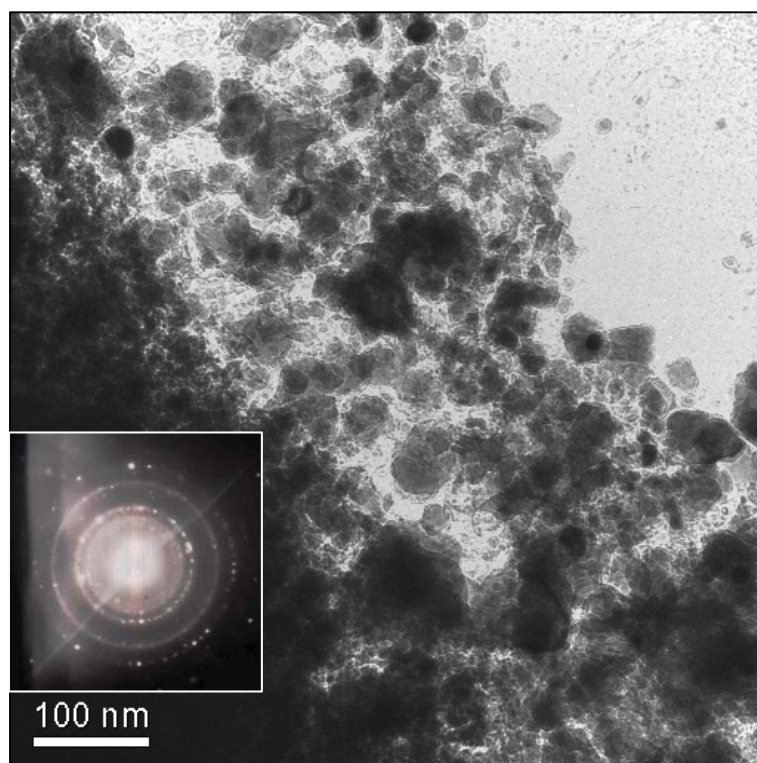


Figura 22: Imagem de campo claro para a amostras $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ após o tratamento térmico à vácuo e padrão de SAED para a área correspondente (Detalhe).

Na Figura 22, também são observadas partículas, apesar de disformes e coalescendo entre si. O padrão de SAED da área correspondente da imagem de campo claro da Figura 22 (Figura 22 no detalhe) apesar de apresentar um menor número de anéis de difração que o padrão anterior, demonstra claramente os dois anéis mais intensos associados às partículas de α -Fe^[88].

Não foram obtidas boas imagens de campo claro para as amostras $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ e $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ já tratadas termicamente, portanto não foram mostradas.

A Figura 23 apresenta as curvas de magnetização versus o campo magnético para $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (verde), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (azul), após o tratamento térmico a vácuo, em 10 e 300 K.

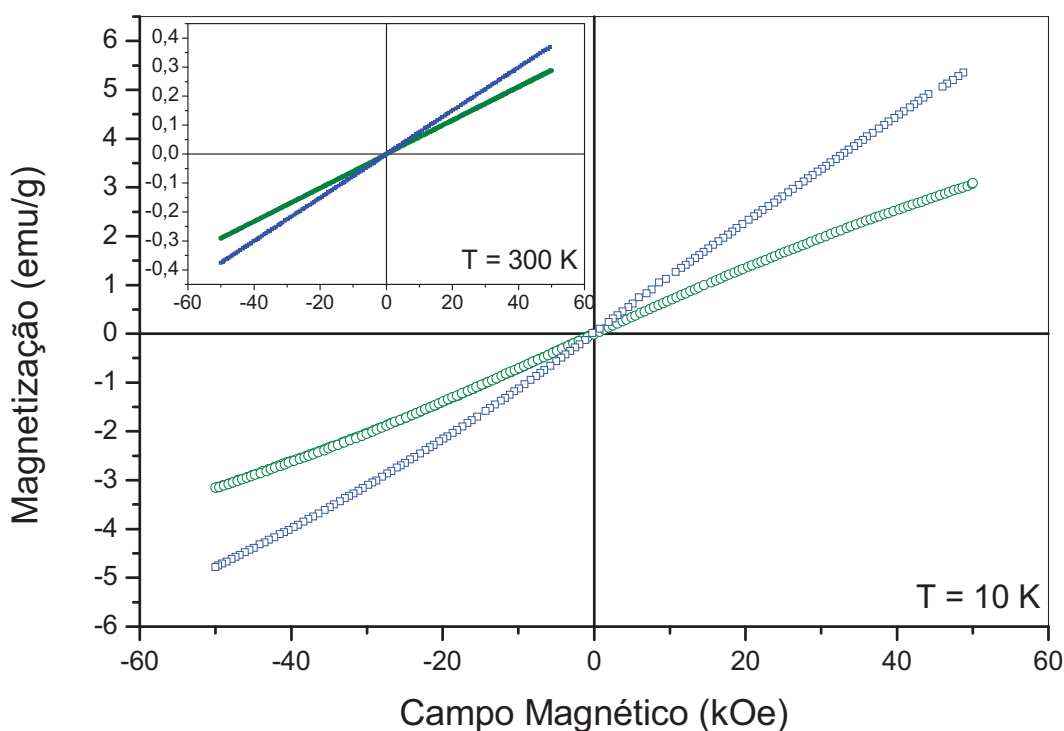


Figura 23: Curvas de magnetização versus o campo magnético para os materiais recozidos à vácuo de $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (verde), $\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (azul), para temperaturas em 10 K e 300 K (gráfico no detalhe).

As curvas de magnetização presentes na Figura 23 demonstram a dependência da magnetização com o campo magnético e a temperatura, sendo este perfil característico de nanopartículas magnéticas não interagentes, uma vez que não apresentam valores de magnetização remanente e campo coercivo. A Tabela 9 apresenta os valores da magnetização de saturação e momentos magnéticos obtidos através da equação de Langevin (Eq.7).

Tabela 9: Valores obtidos a partir das amostras recozidas a vácuo para as curvas de MxH da Figura 23 a partir da equação de Langevin.

Amostra	Teor de Fe (g%)	Temperatura (K)	M _s (emu/g)	μ (μ _B)
Zn _{0,8} Al _{0,2} /FeCN	1,62	10	7,38	4,25
		300	1,96	39,98
Zn _{0,5} Al _{0,5} /FeCN	4,48	10	11,60	4,39
		300	3,71	27,33

Os teores de Fe foram calculados levando em conta a total troca iônica e conversão do ferro presente no complexo intercalado após o tratamento térmico.

Analisando a Tabela 9 podemos perceber que a magnetização do sistema também é dependente da concentração de ferro presente na amostra uma vez que quanto mais ferro passível de ser magnetizado, maior será o valor de magnetização do sistema. Este aumento é devido a uma maior inclusão de complexo na matriz durante a intercalação do complexo na matriz de HDL e posterior redução destes.

Outras confirmações da presença de nanopartículas são o aumento do momento magnético da amostra quando medida em 10 e 300 K, e a magnetização de saturação do sistema que diminui bruscamente como aumento da temperatura, como podemos observar na Tabela 9.

A Figura 24 apresenta as curvas de magnetização versus o campo magnético para $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (vermelha), $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (preta), após o tratamento térmico a vácuo, em 10 e 300 K.

Assim como para as amostras com matriz compostas com óxidos de zinco e alumínio estas amostras contendo óxidos de magnésio e alumínio também demonstraram um perfil característico de nanopartículas magnéticas não interagentes, já que não apresentam valores de magnetização remanente e campo coercivo. A Tabela 10 apresenta os valores da magnetização de saturação e momentos magnéticos obtidos através da equação de Langevin (Eq.7).

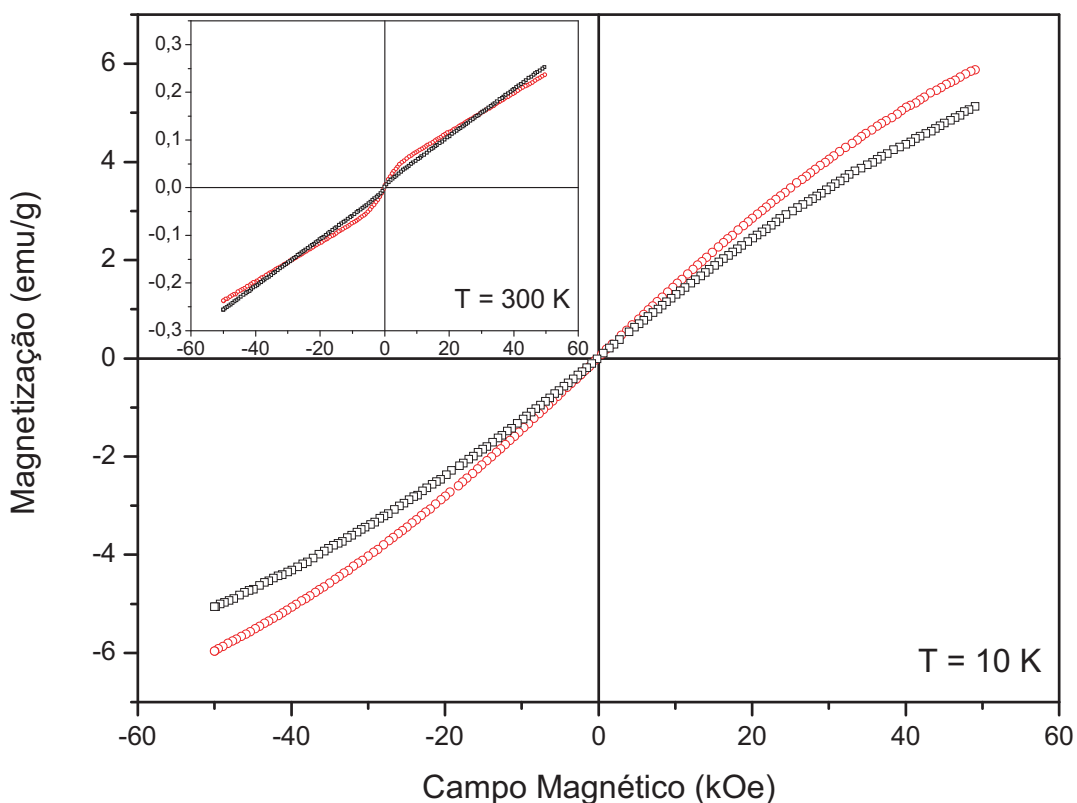


Figura 24: Curvas de magnetização versus o campo magnético para os materiais recozidos à vácuo de $\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}/\text{FeCN}$ (vermelho), $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5}/\text{FeCN}$ (preto), para temperaturas em 10 K e 300 K (gráfico no detalhe).

Tabela 10: Valores obtidos a partir das amostras recozidas a vácuo para as curvas de MxH da Figura 24 a partir da equação de Langevin.

Amostra	Teor de Fe (g%)	Temperatura (K)	M _s (emu/g)	μ (μ _B)
Mg _{0,8} Al _{0,2} /FeCN	2,85	10	11,08	5,93
		300	0,35	239,61
Mg _{0,5} Al _{0,5} /FeCN	6,37	10	9,47	5,93
		300	0,73	100,28

Os teores de Fe foram calculados levando em conta a total troca iônica e conversão do ferro presente no complexo intercalado após o tratamento térmico.

As curvas de magnetização versus o campo magnético demonstram a dependência que a magnetização das nanopartículas tem com o campo magnético e também com a temperatura, uma vez que a magnetização de saturação do sistema diminui bruscamente com o aumento da temperatura.

Outro fator que confirma a presença das nanopartículas é o fato do momento magnético do sistema aumentar enormemente entre as medidas em 10 e 300 K como podemos observar na Tabela 10.

Um fator interessante é que a amostra com 6,37 g% de ferro (Tabela 10) apresentou uma magnetização menor que a amostra contendo 2,85 g% de ferro, o que não era esperado. Este fato pode ser explicado se observarmos o difratograma de raios-x (Figura 18h) desta amostra onde percebemos que a reação de troca iônica não foi completa para esta amostra, logo possuindo menos complexo intercalado e posteriormente reduzido em nanopartículas.

O interessante deste experimento é que podemos controlar a quantidade de ferro que será transformado em nanopartículas, uma vez que a quantidade de complexo de ferro está ligada a concentração relativa entre os metais di e trivalentes presentes no HDL.

4.2 METODOLOGIA B: NANOPARTÍCULAS DE FERRO EM UMA MATRIZ DE ÓXIDO DE ZINCO A PARTIR DA INTERCALAÇÃO DO HIDRÓXINITRATO DE ZINCO COM O ÂNION COMPLEXO HEXACIANO FERRATO (III).

4.2.1 Experimento 3

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios-X do hidróxinitrato de zinco (Zn-OH-NO_3) (a) e após a reação com o complexo hexacianoferrato (III) de potássio (b).

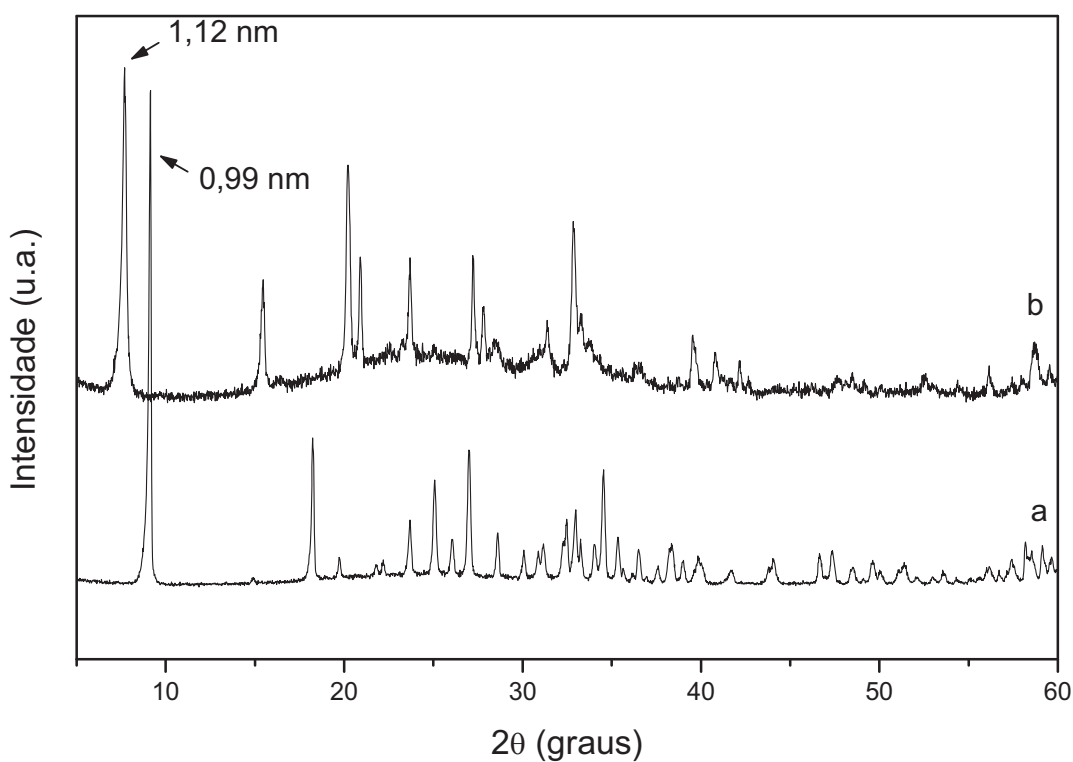


Figura 25: Difratogramas de raios-X para o Zn-OH-NO_3 (a) e para o Zn-OH-FeCN (b).

O difratograma do hidróxinitrato de zinco ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figura 25a) mostra que a matriz lamelar tem uma boa cristalinidade e apresenta um espaçamento basal de $0,99\text{nm}$ ^[90]. Após a reação com o ânion complexo hexacianoferrato (III) a matriz sofreu uma expansão de seu espaçamento basal para $1,12\text{ nm}$, indicando que o complexo se alojou no espaço interlamelar da matriz de hidróxinitrato de zinco (Figura 25b). Como o aumento da distância basal do composto foi de $0,64\text{ nm}$ (EQ.26) em relação à Brucita ($0,48\text{ nm}$) é provável que o complexo esteja alojado com seu eixo C_3 perpendicular as lamelas da matriz (Figura 10).

$$\Delta d = d_{\text{Zn-OH-FeCN}} - d_{\text{Brucita}} = 1,12\text{ nm} - 0,48\text{ nm} = 0,64\text{ nm} \quad (\text{EQ.26})$$

A Figura 26 apresenta uma representação esquemática da intercalação do complexo hexacianoferrato (III) no hidróxinitrato de zinco.

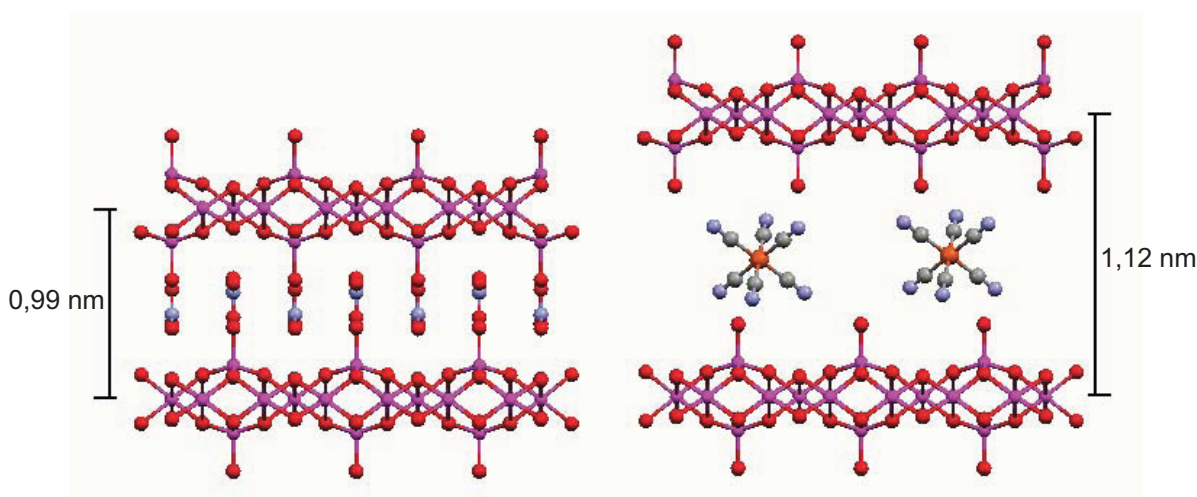


Figura 26: Representação esquemática dos ânions intercalados no hidróxinitrato de zinco. À esquerda o hidroxinitrato intercalado com íons nitrato e à direita a troca pelo hexacianoferrato (III).

A Figura 27 apresenta os espectros de infravermelho do hidróxinitrato de zinco (a) e após sua reação com o ânion complexo hexacianoferrato (III) (b).

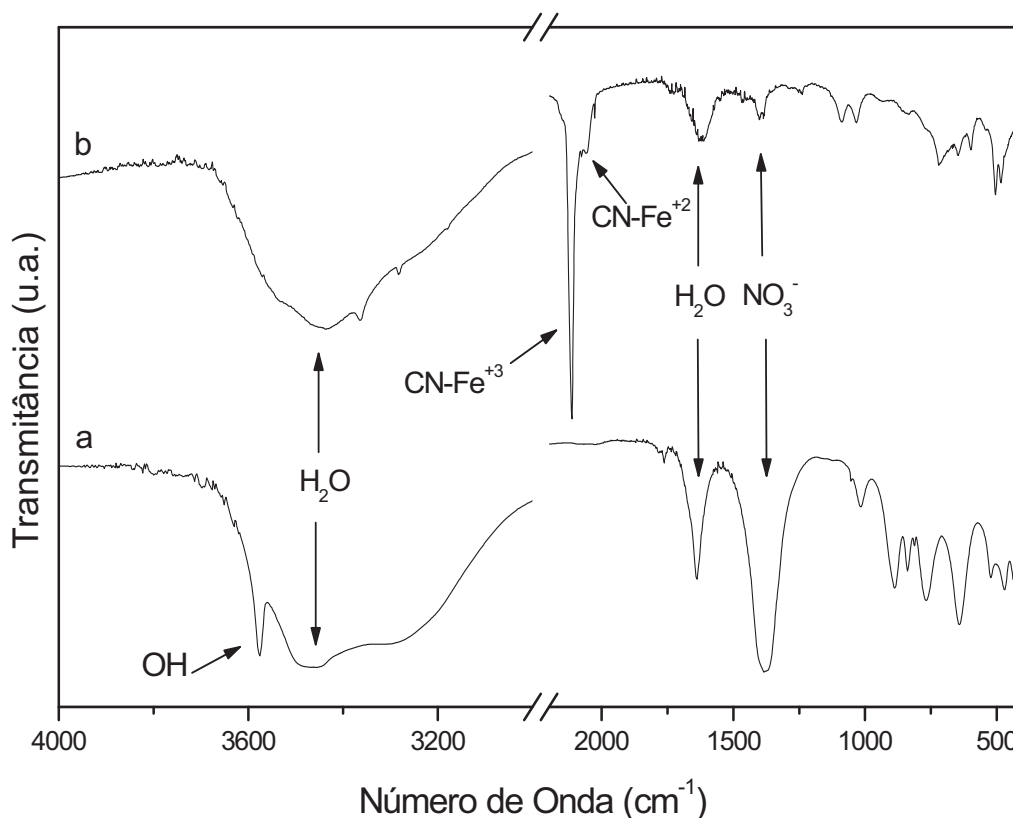


Figura 27: Espectros de Infravermelho para o Zn-OH-NO₃ (a) e para Zn-OH-FeCN (b)

O espectro do hidróxinitrato de zinco (Figura 27a) apresenta em 1378 cm^{-1} uma banda característica de íons nitrato que estão alojados no espaço interlamelar do hidróxinitrato de zinco. Abaixo de 1010 cm^{-1} temos varias vibrações referentes à rede da matriz e em 3575 cm^{-1} um pico referente a vibrações de estiramento das hidroxilas da matriz. A banda em 3456 cm^{-1} e o pico em 1636 cm^{-1} são referentes as vibrações de estiramento e deformação angular do agrupamento O-H de moléculas de água presentes no material, respectivamente.

Após a troca iônica com o ânion complexo hexacianoferrato (III) (Figura 27b) temos a presença de bandas em 2110 cm^{-1} referentes à vibrações de estiramento dos grupos C-N ligados ao Fe^{+3} do complexo, o pequeno ombro em 2060 cm^{-1} indica o estiramento de grupos C-N ligados a Fe^{+2} , indicando a presença de uma pequena fração de complexo hexacianoferrato (II) na amostra. A presença de Fe^{+2} é proveniente de processos de redução do ferro do íon complexo hexacianoferrato (III) com a matriz lamelar, ou existência do ferrocianeto no sal de partida.

A Figura 28 apresenta a imagem de campo claro obtida por microscopia eletrônica de transmissão e a Figura 29 apresenta o padrão de SAED para a amostra Zn-OH-FeCN após o tratamento térmico em vácuo.

Observando a imagem de campo claro da amostra (Figura 28) podemos notar a presença das nanopartículas de ferro na matriz de óxido de zinco. O padrão de SAED (Figura 29) confirma esse perfil, já que existe anéis que são correspondentes a óxido de zinco^[87] e também a ferro^[88] com uma estrutura cúbica de corpo centrada (ccc) ou $\alpha\text{-Fe}$, confirmando assim a existência de ferro metálico disperso na matriz, sendo atribuído às nanopartículas sintetizadas dentro da matriz. Entretanto o padrão de SAED apresentou também anéis atribuídos a óxidos de ferro, de fato, como houve uma demora de cerca de um mês entre o preparo da amostra e a análise de SAED pode, neste período de tempo, ter ocorrido a oxidação da superfície das nanopartículas de ferro metálico presente na amostra, ou mesmo oxidação de partículas inteiras.

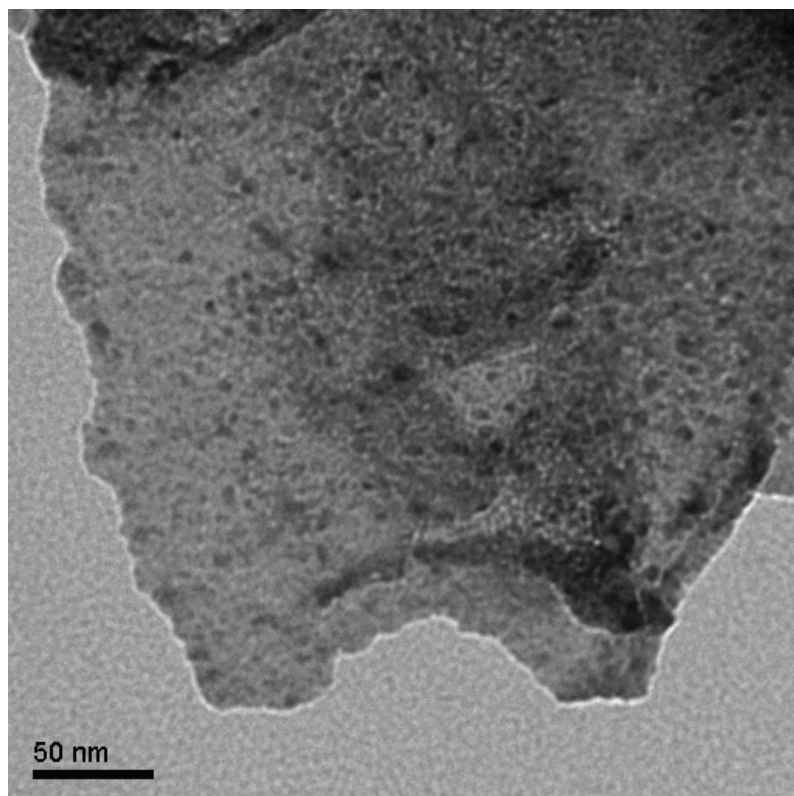


Figura 28: Imagem de campo claro para a amostra Zn-OH-FeCN após o tratamento térmico.

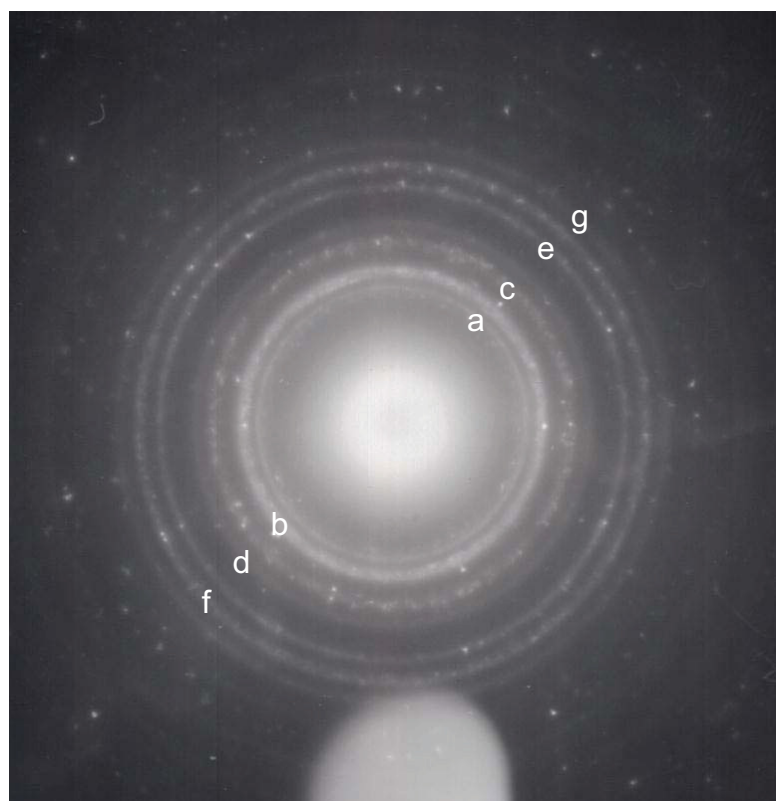


Figura 29: Padrão de SAED para a imagem da imagem de campo claro da Figura 28.

A Tabela 11 apresenta as atribuições para os anéis de difração do padrão de SAED da Figura 29.

Tabela 11: Espaçamentos interplanares e identificação dos anéis de difração no padrão de SAED mostrado na Figura 29. ^[87,88,91-93]

Anéis de difração #	Espaçamentos interplanares (nm)	Identificação
a	0,304	Fe ₃ O ₄ (220)
b	0,261	ZnO (002)
c	0,226	ZnO (101)
d	0,198	α -Fe (110)
e	0,167	Fe ₂ O ₃ (116)
f	0,153	α -Fe (200)
g	0,141	FeO (311)

As técnicas instrumentais aplicadas demonstraram a obtenção das nanopartículas de ferro na matriz de óxido de zinco, assim como uma oxidação parcial ou total das nanopartículas expostas à atmosfera, também foram obtidas partículas de óxidos de ferro (Fe₂O₃ e Fe₃O₄).

Desta forma a utilização do hidróxinitrato de zinco é uma alternativa interessante para a produção das nanopartículas de ferro em uma matriz constituída apenas por óxido de zinco, o qual é um óxido semiconductor.

Trabalhos envolvendo o hidróxinitrato de zinco e/ou o sistema Fe-ZnO não foram até o momento relatados na literatura.

4.3 METODOLOGIA C: NANOPARTÍCULAS DE FERRO EM UMA MATRIZ DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO A PARTIR DA OBTENÇÃO DE UM HDL EM UM GEL DE HIDRÓXIDO/OXIHIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO.

4.3.1 Experimento 4

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios-x para o gel + HDL (a) e após o recozimento a vácuo (b).

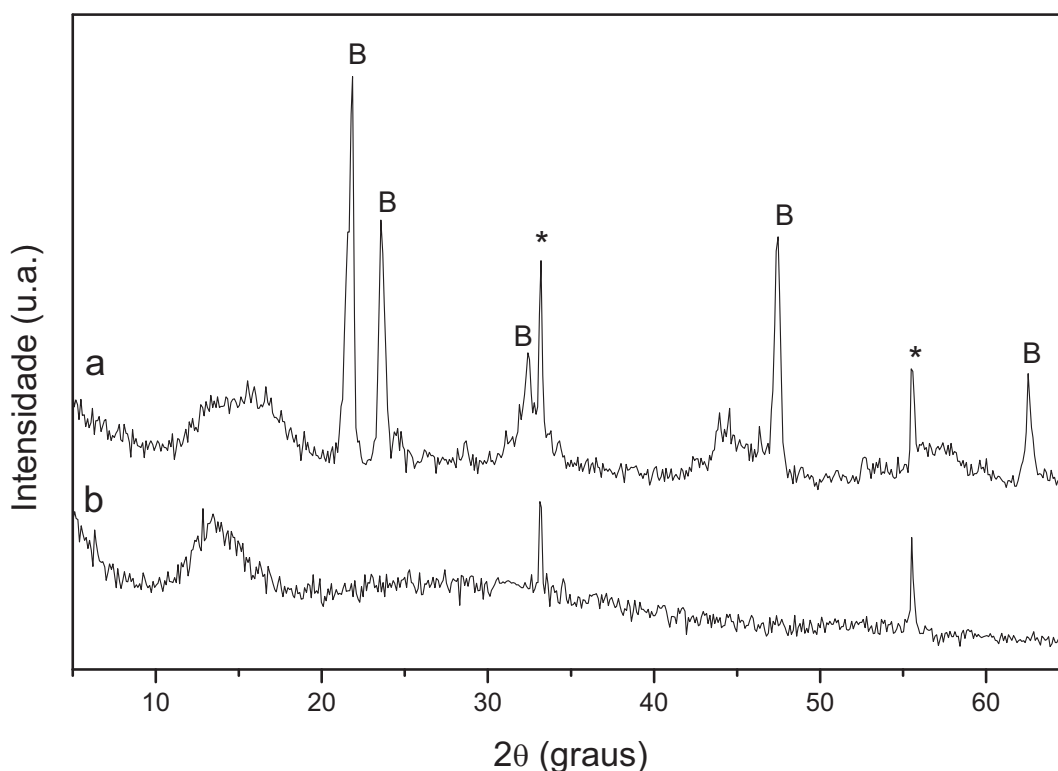


Figura 30: Difratogramas de raios-x para o gel + HDL (a) e após o tratamento térmico à vácuo (b). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*). B = Bayerita (Al(OH)₃)

Os difratogramas de raios-X mostram a produção de um hidróxido de alumínio de boa cristalinidade ^[94], indicados na Figura 30a pelo índice B (Bayerita),

após o recozimento da amostra ocorre a destruição da bayerita (Figura 30b) gerando a matriz de óxido de alumínio amorfo com a concomitante geração das nanopartículas de ferro metálico provenientes da destruição da lamela do HDL. Não são observáveis reflexões referentes ao ferro metálico na amostra recozida devido a sua baixa concentração na amostra, 2,13 g%, sendo este um valor teórico considerando a total conversão do ferro presente na amostra em ferro metálico.

A Figura 31 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras antes e depois de receber o tratamento a vácuo.

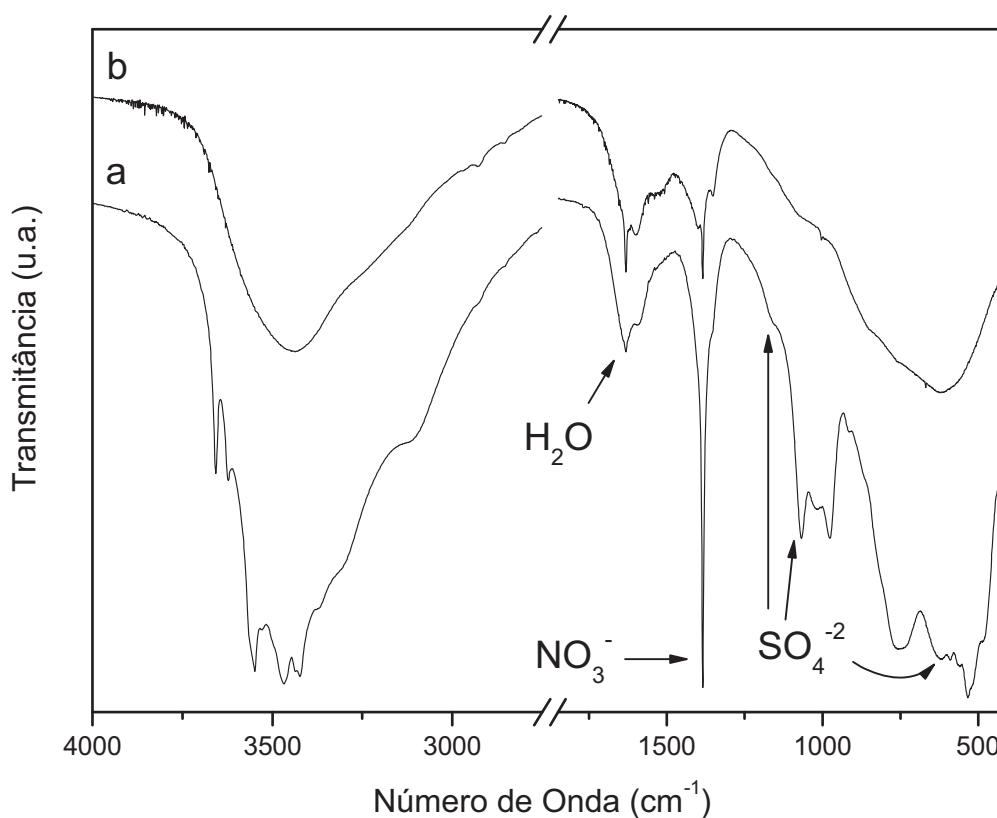


Figura 31: Espectros de infravermelho para o gel + HDL (a) e após o tratamento térmico à vácuo (b).

O espectro de infravermelho da Figura 31a apresenta picos em 3660, 3622, 3551, 3471 e 3426 cm^{-1} que correspondem a modos de estiramento de grupos O-H do hidróxido de alumínio (bayerita) formado. Os picos abaixo de 1000 cm^{-1} são referentes aos modos de vibração Al-OH, a banda larga na região de 3456 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento e o pico em 1634 cm^{-1} de deformações angular de moléculas de água presentes na amostra. [97]

Também são observados picos em 614, 1072, 1164 cm^{-1} atribuídas a vibrações de íons sulfato e em 1381 cm^{-1} atribuída a vibrações de íons nitrato (Figura 31a)^[85]. O que indica que foi formado o HDL contendo Fe-Al uma vez que seria esperada a observação de vibrações dos ânions intercalados no HDL. A grande intensidade dos picos dos íons nitrato e sulfato é devido também a uma provável deficiência no processo de lavagem do material.

O espectro de infravermelho da amostra após o tratamento térmico (Figura 31b) mostra que o gel de hidróxido de alumínio foi destruído, uma vez que não foram observadas as vibrações das hidroxilas do hidróxido. Após o recozimento observa-se a presença de íons nitrato, os quais não foram decompostos durante o processo de recozimento da amostra.

A Figura 32 apresenta imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra após o tratamento térmico sob vácuo. Nas imagens de campo claro podemos perceber uma clara dispersão das áreas escuras sobre a área clara. Uma observação mais detalhada (Figura 32b e 32c), demonstra que os cristalitos se apresentam na forma monocristais ou cristais geminados entre si, com ângulos bem definidos. O padrão de SAED (Figura 33a) para as áreas claras demonstra diversos anéis de difração correspondente à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

policristalino ^[86]. As áreas escuras por apresentarem uma maior densidade eletrônica foram identificadas como zonas ricas em partículas de ferro.

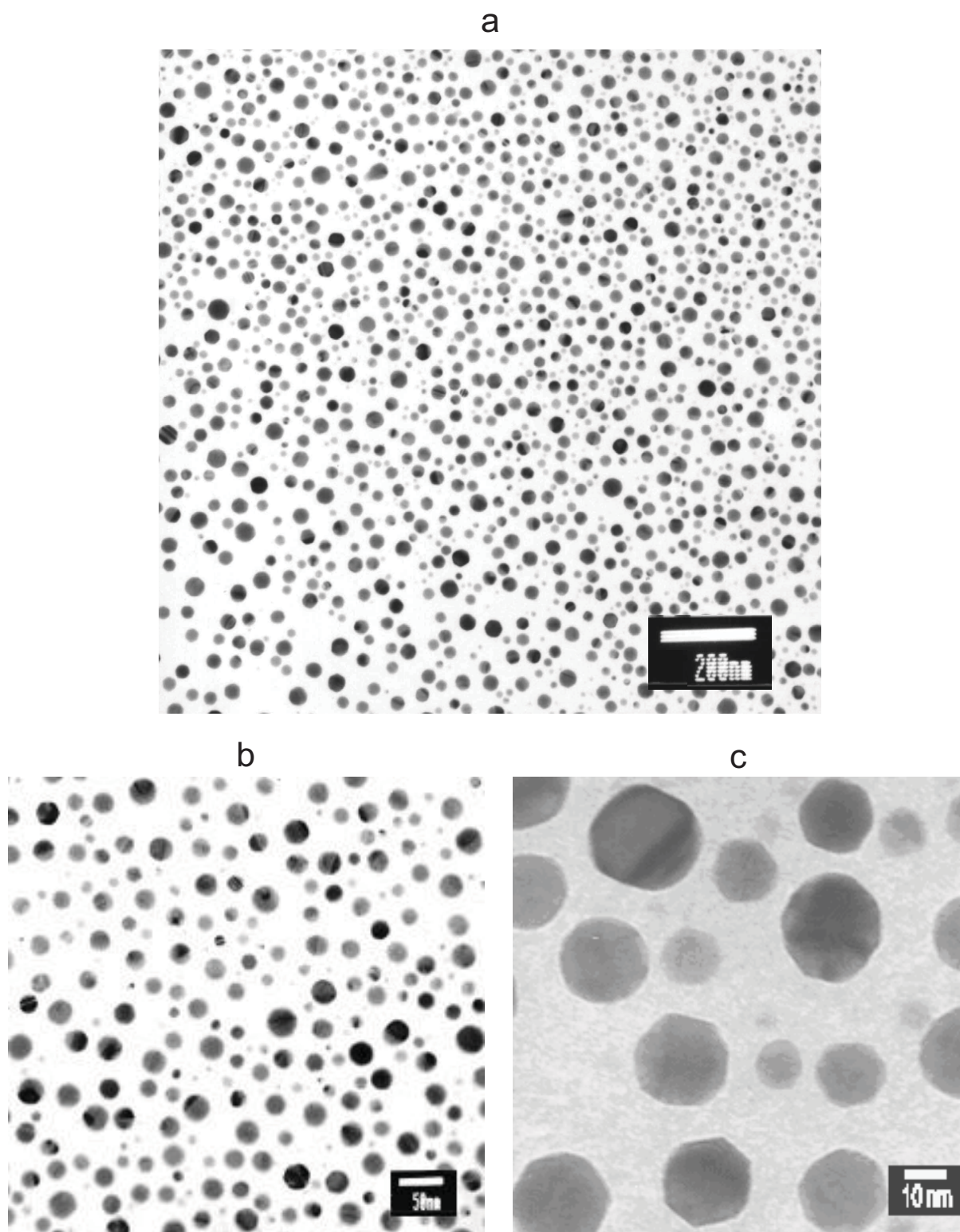


Figura 32: Imagens de campo claro para a amostra após tratamento térmico à vácuo.

O padrão de SAED para uma área rica em ferro após o recozimento da amostra apresenta anéis de difração referentes a uma estrutura cristalina para ferro cúbica de corpo centrada (ccc) ou α -Fe^[88]. Dois anéis de difração foram identificados como provenientes de α -Fe, Fe(011) ccc e Fe(002) ccc (respectivamente e, i na Figura 33a e Tabela 12), todos os outros anéis de difração correspondem à γ -Al₂O₃.

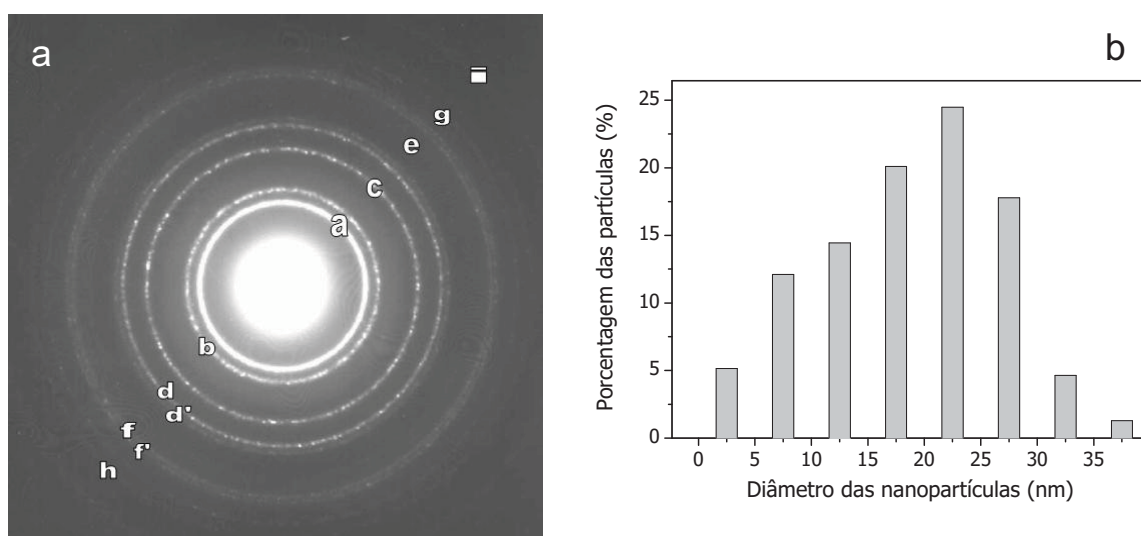


Figura 33: Padrão padrão de SAED de uma área contendo nanopartículas de ferro, após o recozimento da amostra (a) e distribuição de diâmetro das nanopartículas (b).

Entretanto vale ressaltar que não podemos descartar completamente a presença de óxidos de ferro através das análises de SAED porque diversos espaçamentos interplanares de óxidos de ferro possuem valores próximos aos do γ -Al₂O₃. Para checar a presença de Fe⁺³ na amostra foi executada uma análise de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (não mostrada). Dentro da sensibilidade instrumental (menos que 0,1 at.%), nenhum sinal proveniente de íons Fe⁺³ foi encontrado. Evidenciando que nenhuma quantidade significativa de Fe₂O₃ e Fe₃O₄ ou Fe⁺³ intersticial diluído na matriz de γ -Al₂O₃ foi encontrado na amostra.

Entretanto, compostos com o ferro em estado de oxidação +2 ou eventualmente Fe^{+2} diluído na matriz não podem ser descartados. Adicionalmente uma análise de XPS (não mostrado) na amostra descartou a presença de Fe^{+2} na amostra, sendo este óxido ou ferro intersticial. Confirmando desta forma, a obtenção de nanopartículas constituídas essencialmente por $\alpha\text{-Fe}$.

Tabela 12: Espaçamentos interplanares e identificação dos anéis de difração no padrão de SAED mostrado na figura 33a para o composto com Fe após recozimento. ^[86,88]

Anéis de difração #	Espaçamentos interplanares (nm)	Identificação
a	0,495	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$
b	0,412	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(112)$
c	0,298	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(122)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(212)$
d	0,255	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(114)$
d'	0,244	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(311)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(131)$
e	0,202	$\alpha\text{-Fe}(011)$
f	0,197	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$
f'	0,186	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(314)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(134)$
g	0,171	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(422)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(242)$
h	0,157	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(226)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(117)$
i	0,142	$\alpha\text{-Fe}(002)$

A Figura 34 apresenta as curvas de magnetização versus a temperatura para a amostra após o recozimento a vácuo. A forma das curvas de magnetização ZFC e FC na Figura 34 sugerem a existência de um comportamento superparamagnético associado com as nanopartículas diluídas na matriz, uma vez que o tamanho da maior população de partículas ocorre em ~ 20 nm, o que indica partículas constituídas por monodomínios magnéticos.

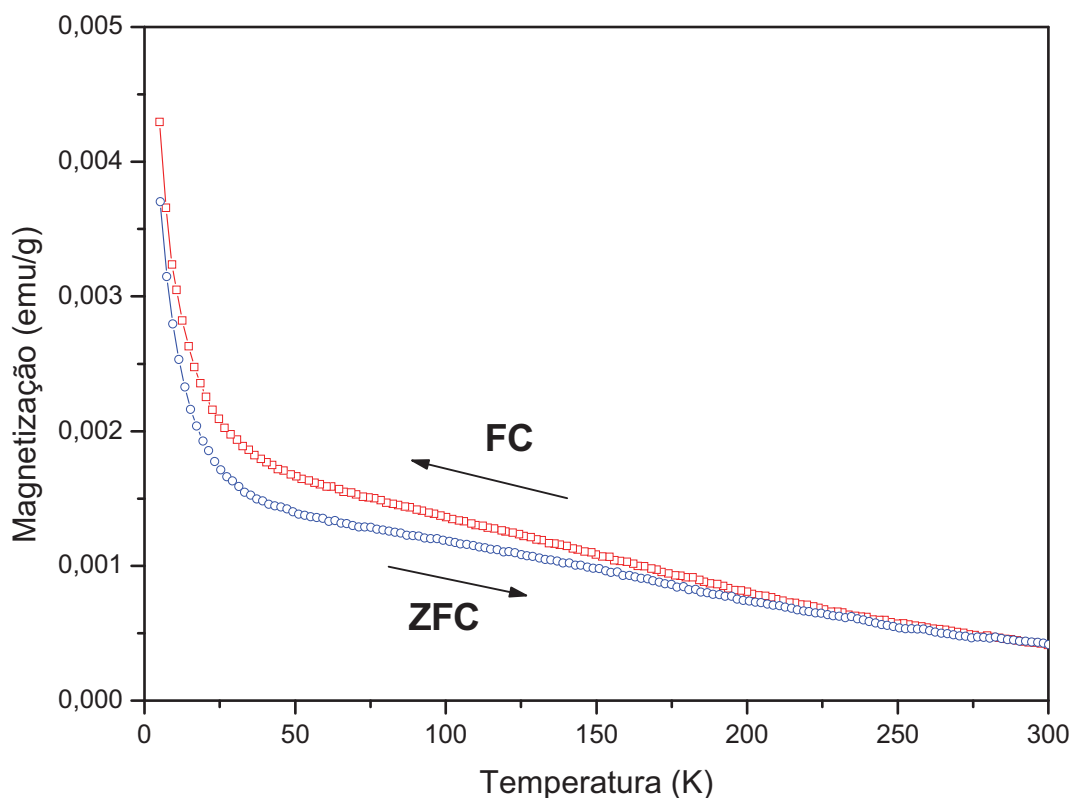


Figura 34: Curvas de ZFC (azul) e FC (vermelha) para um campo magnético de 500 Oe.

A temperatura de bloqueio T_B característica do sistema, onde acima desta temperatura os tempos de relaxação das partículas magnéticas começam a serem mais curtas que o tempo de medida da análise, foi estimada em 170 K, desde que para $T > 170\text{K}$ a curva de magnetização FC segue uma dependência de $1/T$ definida pela lei de Curie-Weiss (Figura 35). Como o desvio da lei de paramagnetismo de Curie-Weiss ocorre em torno de 170 K, significa que neste momento ocorre uma mudança no comportamento magnético das partículas, que passam de um regime paramagnético para um regime ferromagnético, o que é característico de partículas de dimensões reduzidas.

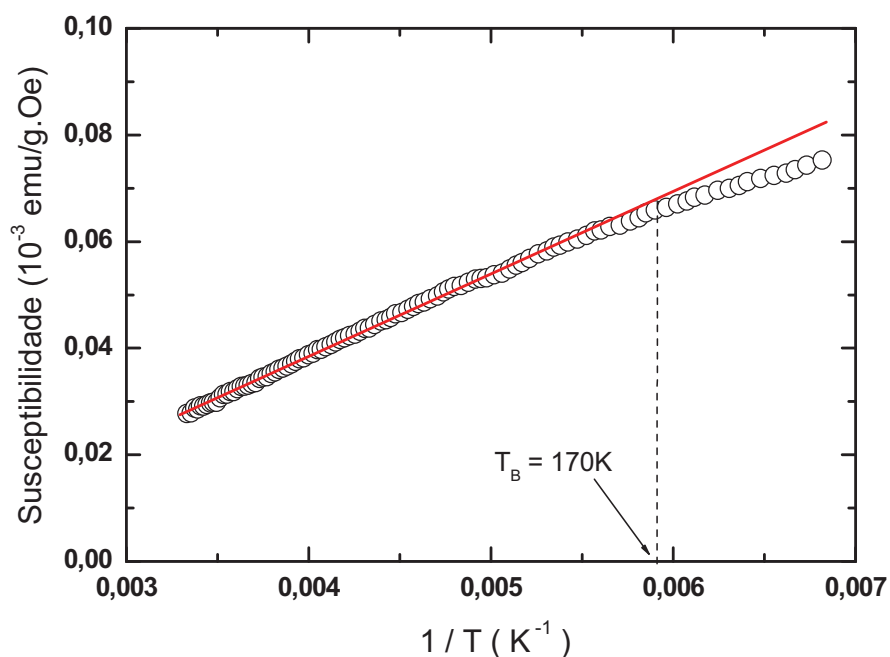


Figura 35: Dependência da susceptibilidade com $1/T$, temperatura de bloqueio (T_B) definida no desvio da lei de Curie-Weiss.

Um fator interessante é o grande aumento da magnetização do sistema abaixo de 40 K nas curvas de ZFC e FC (Figura 34). Uma explicação para este fato poderia estar relacionada com a existência de um momento magnético associado com uma oxidação parcial das partículas de ferro nas interfaces entre a matriz e as partículas. Levando-se em conta o período entre o preparo da amostra e a sua medida das propriedades magnéticas, cerca de um mês, isto seria possível.

A Figura 36 apresenta as curvas de magnetização versus o campo magnético para a amostra após o recozimento a vácuo.

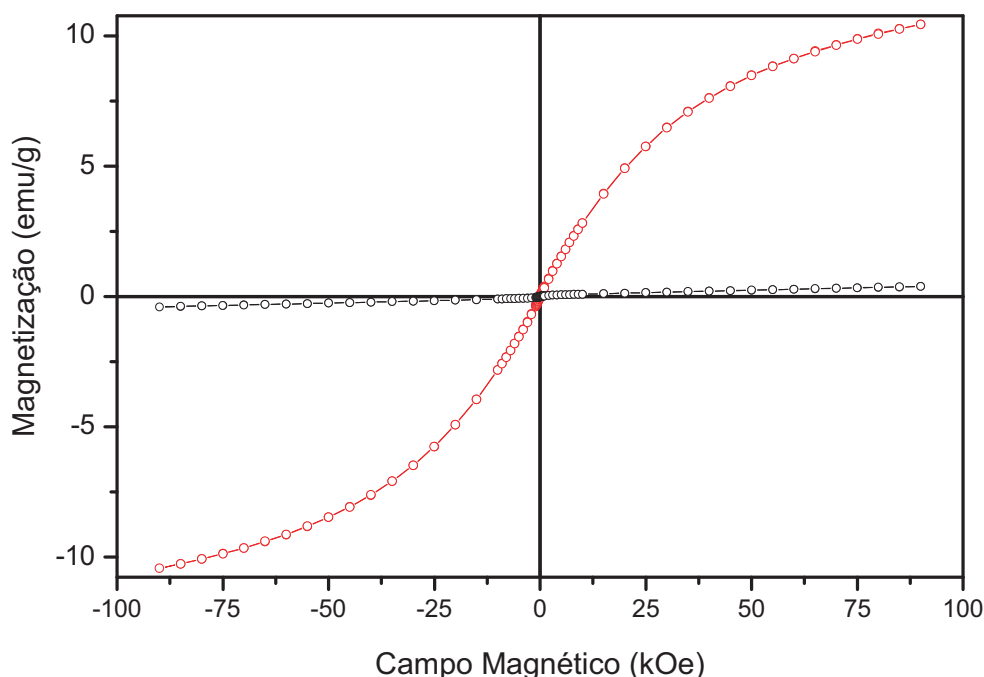


Figura 36: Curvas de magnetização versus o campo magnético em 5 K (vermelho) e 300 K (azul).

As curvas de magnetização versus o campo magnético da Figura 36 mostram claramente a dependência da magnetização com a temperatura. Entretanto não foi observado um comportamento ferromagnético para as nanopartículas de ferro para a medida realizada abaixo da temperatura de bloqueio como era esperado. Desta forma, este comportamento é um indicativo da ocorrência de uma interação magnética entre as partículas, onde estas agem como um grande agregado de partículas. As análises realizadas para esta amostra demonstram a produção eficiente de um sistema de nanopartículas constituídas por ferro metálico em uma matriz de óxido de alumínio. Esta é uma metodologia nova sem precedentes na literatura tornando-se assim uma alternativa interessante para a produção de sistemas granulares do tipo $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.2 Experimento 5

Os teores de ferro para este experimento estão identificados nas análises em g% referente à total conversão do ferro presente nas amostras em ferro metálico após os recozimentos, sendo este, portanto um valor teórico.

A Figura 37 apresenta os padrões de difração de raios-X para os diferentes teores de ferro na amostra de gel misto. Os difratogramas de raios-X apresentados na figura 37A mostram o padrão de raios-X para a série de amostras de gel de hidróxido de alumínio contendo diferentes teores de um HDL Fe-Al. Os picos de difração visualizados na figura 37A são referentes a um óxido hidróxido de alumínio^[95] ($\text{AlO}(\text{OH})$, $d=0,632$ nm, boehmita) e não simplesmente hidróxido de alumínio como observado no experimento 4. Devido a baixa concentração do HDL em relação ao gel de boehmita, não foram observadas reflexões referente aos HDL's produzidos dentro dos géis.

Os padrões de difração para as amostras recozidas ao ar (figura 37B) mostram a obtenção de óxido de alumínio^[86] localizado em $46,22^\circ (2\theta)$ para todas as concentrações. Com o aumento da concentração podemos evidenciar o surgimento de picos no difratograma e da figura 37B, referente à amostra contendo 14,09 g% de ferro, localizados em $33,57^\circ$ e $36,21^\circ (2\theta)$. Estes picos foram caracterizados como sendo possivelmente atribuídos a óxido de ferro (hematita – Fe_2O_3 ^[91]) evidenciando a formação de óxido de ferro dentro de uma matriz de óxido de alumínio como esperado uma vez que este recozimento foi feito em um ambiente oxidante. Já nos padrões de difração para as amostras recozidas a vácuo (Figura 37C) não foram observados picos de difração para as amostras gerando provavelmente uma matriz de óxido de alumínio amorfo, contendo provavelmente nanopartículas de ferro

metálico já que não foram observados picos referentes à óxidos de ferro. Somente o difratograma e apresenta um pequeno indício de óxido de ferro devido a oxidação da amostra quando exposta ao ar.

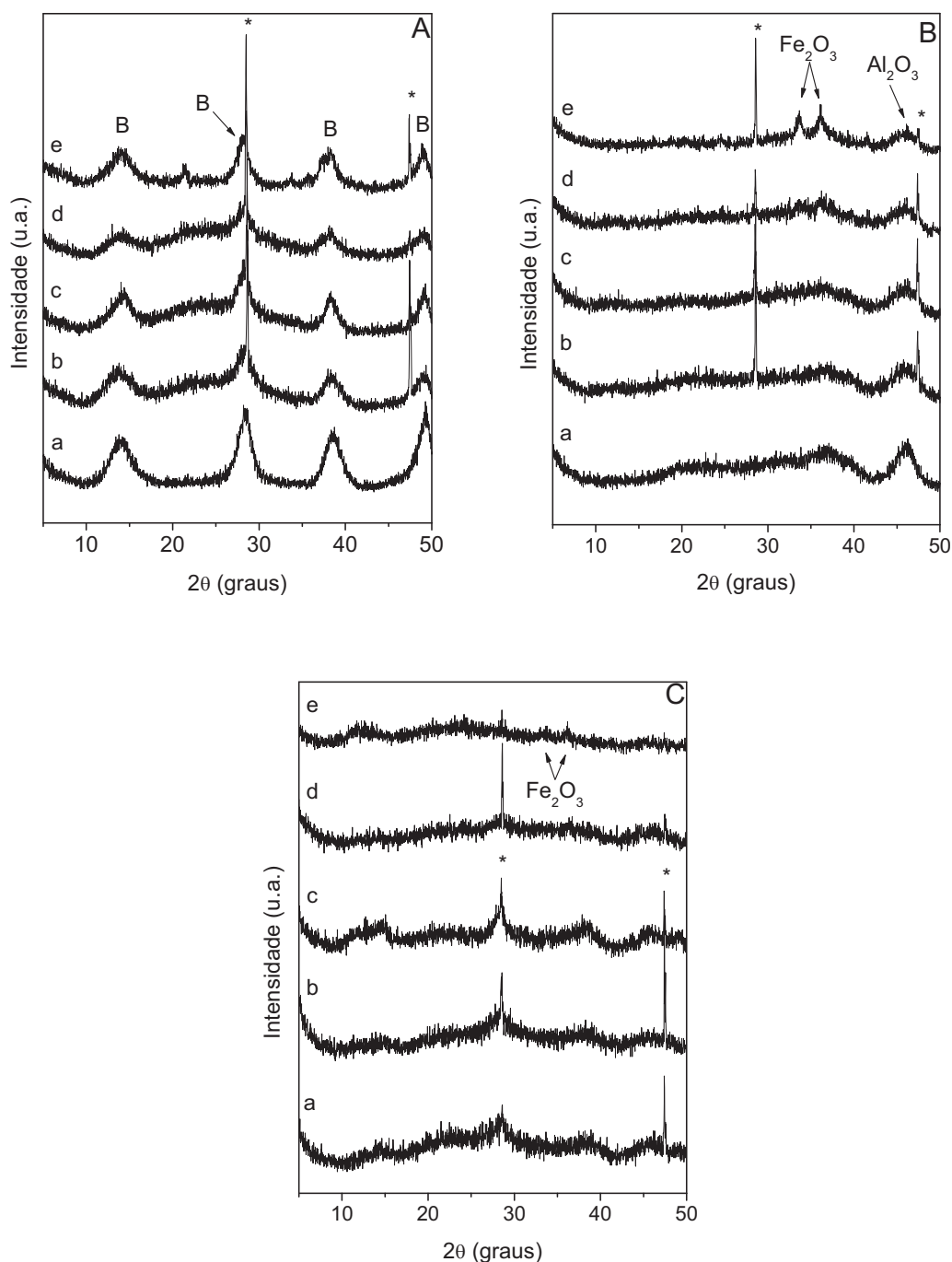


Figura 37: Padrões de difração de raios-X para as amostras contendo 0,54 g% (a), 1,04 g% (b), 4,06 g% (c), 7,81 g% (d) e 14,09 g% (e) de teor de ferro. Onde amostras in-natura (A), recozidas ao ar (B) e recozidas a vácuo (C). Pó de silício foi utilizado como padrão interno e está representado por um asterisco (*). B = Boehmita (AlO(OH))

A Figura 38 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras in-natura (A), recozidas ao ar (B) e recozidas a vácuo (C), com diferentes teores de Fe.

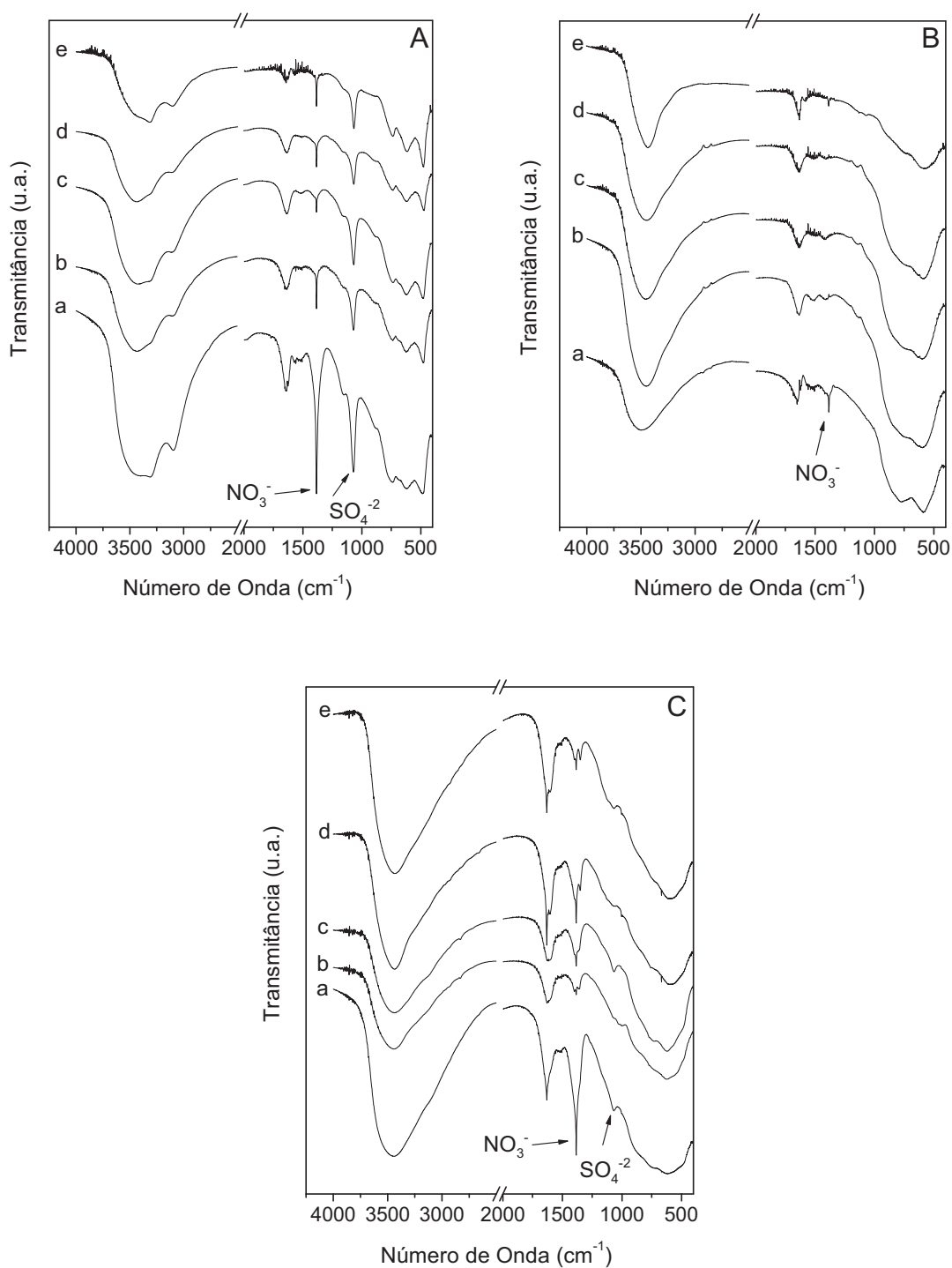


Figura 38: Espectros de infravermelho para as amostras contendo 0,54 g% (a) 1,04 g% (b), 4,06 g% (c), 7,81 g% (d) e 14,09 g% (e) de teor de ferro. Onde amostras in-natura (A), recozidas ao ar (B) e recozidas a vácuo (C).

A Figura 38A apresenta os espectros de infravermelho para as amostras in-natura, independente do teor de ferro na amostra temos picos característicos de íons sulfato (1071 cm^{-1}) e nitrato (1381 cm^{-1}) presentes na amostra provenientes dos sais utilizados durante a precipitação do HDL dentro do gel de hidróxido de alumínio. Esses íons estão presentes nas amostras na forma de íons adsorvidos nas lamelas com carga positivas do HDL, os quais são de difícil remoção, mesmo após sucessivas lavagens seguidas de centrifugações.

O pico em 1647 cm^{-1} e as bandas centradas em 3425 e 3102 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos O-H relativo às moléculas de água absorvidas/adsorvidas/coordenadas. A região abaixo de 762 cm^{-1} apresenta as vibrações da rede do sólido presente nas amostras.

Nos espectros das amostras recozidas ao ar (Figura 38B) evidenciamos a banda centrada em 3450 cm^{-1} e o pico em 1637 cm^{-1} referentes a moléculas de água absorvidas/adsorvidas/coordenadas nos óxidos resultantes do recozimento ao ar das amostras um pequeno pico em 1384 cm^{-1} mostra que o recozimento não decompôs totalmente os íons nitratos presente nas amostras in-natura.

Nos espectros da Figura 38C referente às amostras recozidas a vácuo além das bandas referentes a moléculas de água absorvidas/adsorvidas/coordenadas (3450 cm^{-1} e 1630 cm^{-1}). Podemos notar ainda a presença de íons nitrato (1381 cm^{-1}) e sulfato (1066 cm^{-1}) mesmo após o recozimento a vácuo o que demonstra que esses íons não foram decompostos durante o processo de recozimento.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam as imagens de campo claro para as amostras recozidas à vácuo (figuras 39, 40 e 41 a) e recozidas ao ar (figuras 39, 40 e 41 b). Imagens de campo claro foram somente obtidas para as amostras contendo 0,54, 1,04 e 4,06 g% de ferro.

Podemos observar nas imagens a das Figuras 39, 40 e 41, a obtenção de nanopartículas de ferro metálico. As Figuras 39a e 41a mostram claramente as nanopartículas dispersas na matriz de óxido de alumínio, na Figura 40a o fato de não observarmos as nanopartículas explicitamente não significa que são inexistentes na amostra. Como as amostras consistem de grânulos espessos, existe uma grande dificuldade na obtenção de boas imagens de contraste. Desta forma não estão apresentadas às imagens para as amostras de 7,81 e 14,09 g% de ferro.

Nas Figuras 39b, 40b e 41b são observadas as amostras recozidas ao ar, mostrando a obtenção de nanopartículas constituídas por óxido de ferro uma vez que o tratamento térmico das amostras ocorreram na presença do oxigênio. A presença de óxido de ferro foi também evidenciada nas análises de difrações de raios-x.

Ao compararmos as imagens para a amostra recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b) da Figura 39, podemos notar que a alta taxa de aquecimento (40°C/s) empregada para a amostra recozida a vácuo influenciou na morfologia das partículas. As partículas obtidas por recozimento a vácuo apresentaram uma melhor definição dos limites da partícula e possuem tamanhos menores que a sua correspondente recozida ao ar.

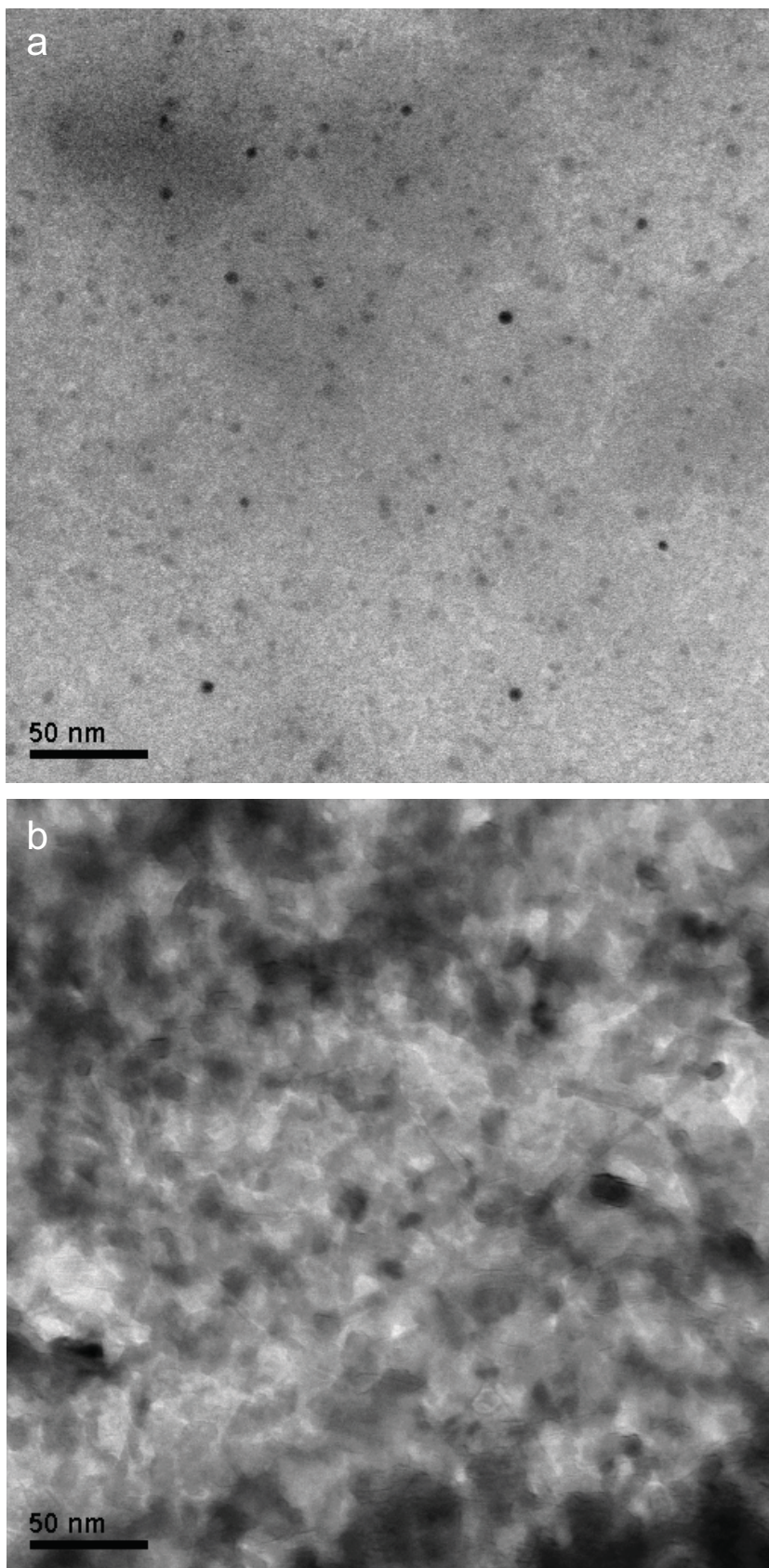


Figura 39: Imagens de campo claro para as amostras contendo 0,54 g% de teor de ferro recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).

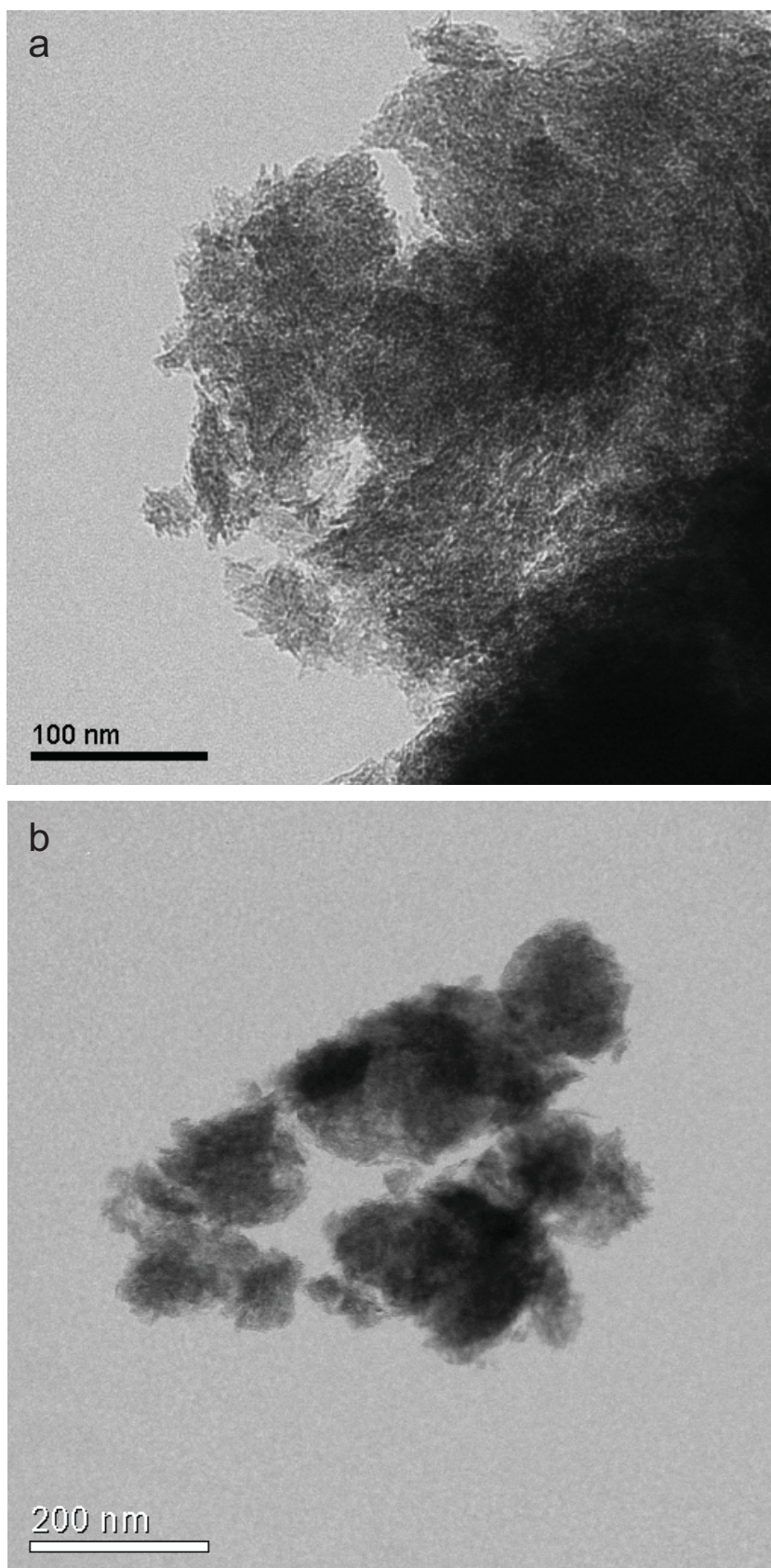


Figura 40: Imagens de campo claro para as amostras contendo 1,04 g% de teor de ferro recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).

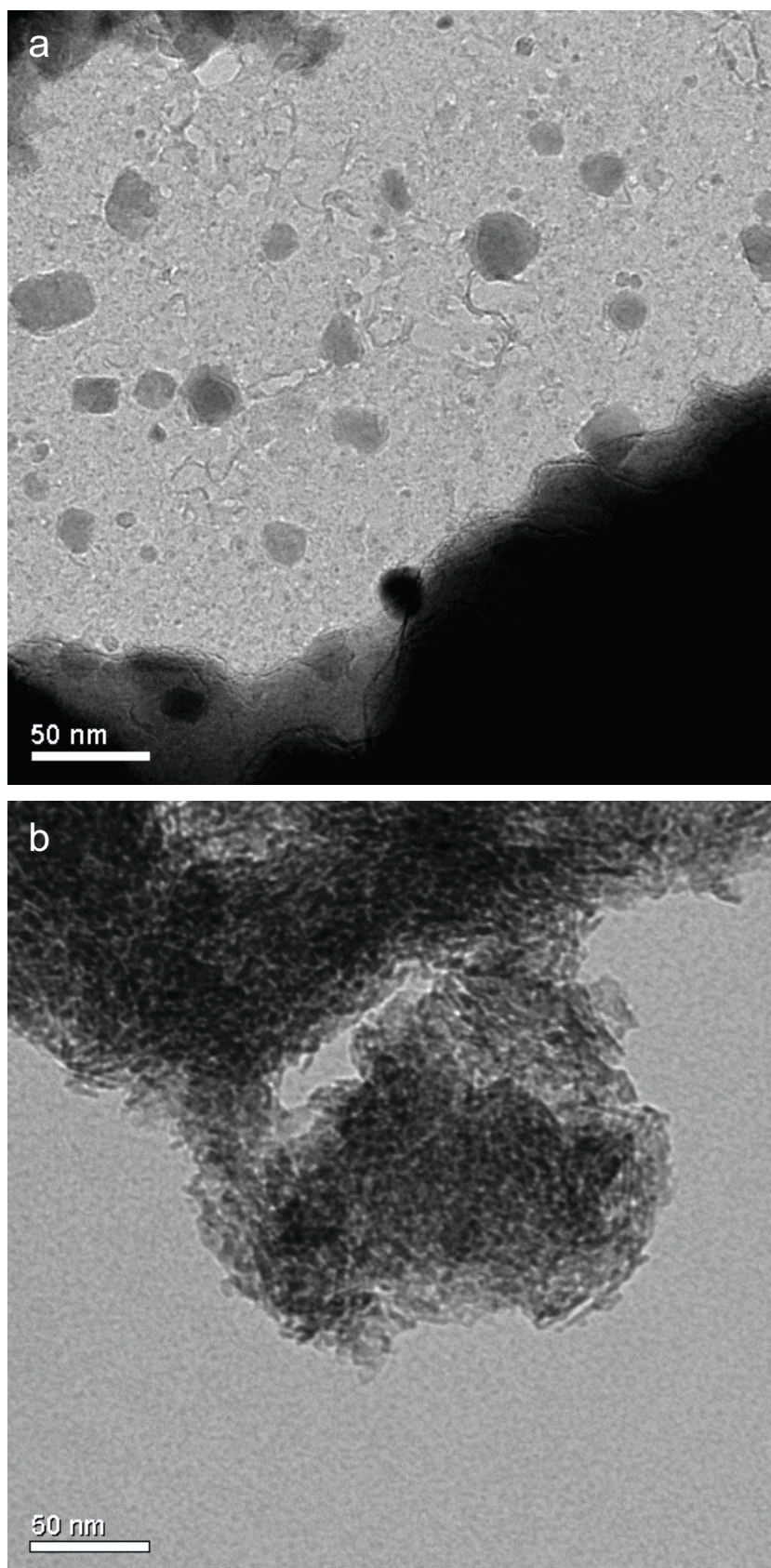


Figura 41: Imagens de campo claro para as amostras contendo 4,06 g% de teor de ferro recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).

Por uma análise das Figuras 39a e 41a podemos perceber um aumento considerável no tamanho das partículas decorrentes do aumento do teor de ferro nas amostras.

A Figura 42 apresenta um perfil mais detalhado da distribuição de tamanhos das partículas para as amostras recozidas à vácuo contendo 0,54 g% e 4,06 g%.

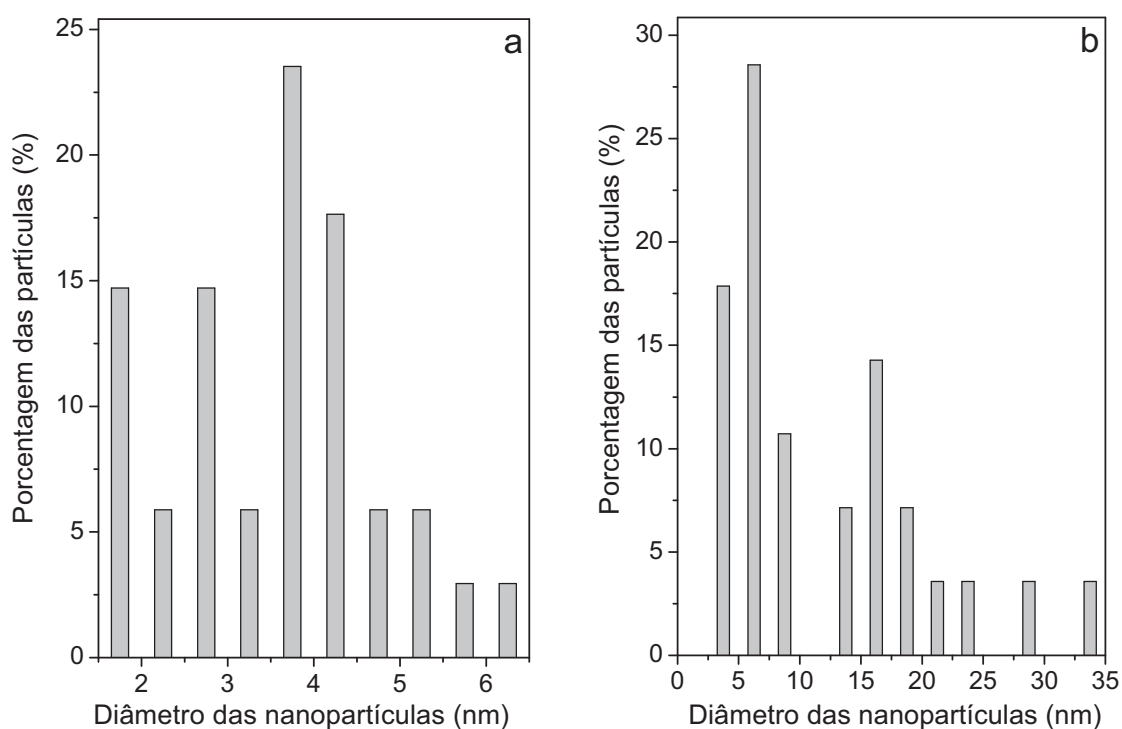


Figura 42: distribuição de diâmetro das nanopartículas obtidas por métodos computacionais para as amostras recozidas à vácuo contendo 0,54 g% (a) e 4,06 g% (b).

Analisando a Figura 42 podemos perceber tanto uma dispersão de tamanhos para a amostra com 0,54 g% de ferro quanto para a amostra com 4,06g%. Para a amostra com 0,54g% de ferro podemos notar um tamanho de partícula que gira em torno de 4 nm, enquanto para a amostra com 4,06 g% o tamanho das partículas giram em torno de 5 nm e 15 nm.

A Figura 19 apresenta o padrão de SAED para a imagem de campo claro da figura 18b, amostra contendo 1,04g% recozida à vácuo.

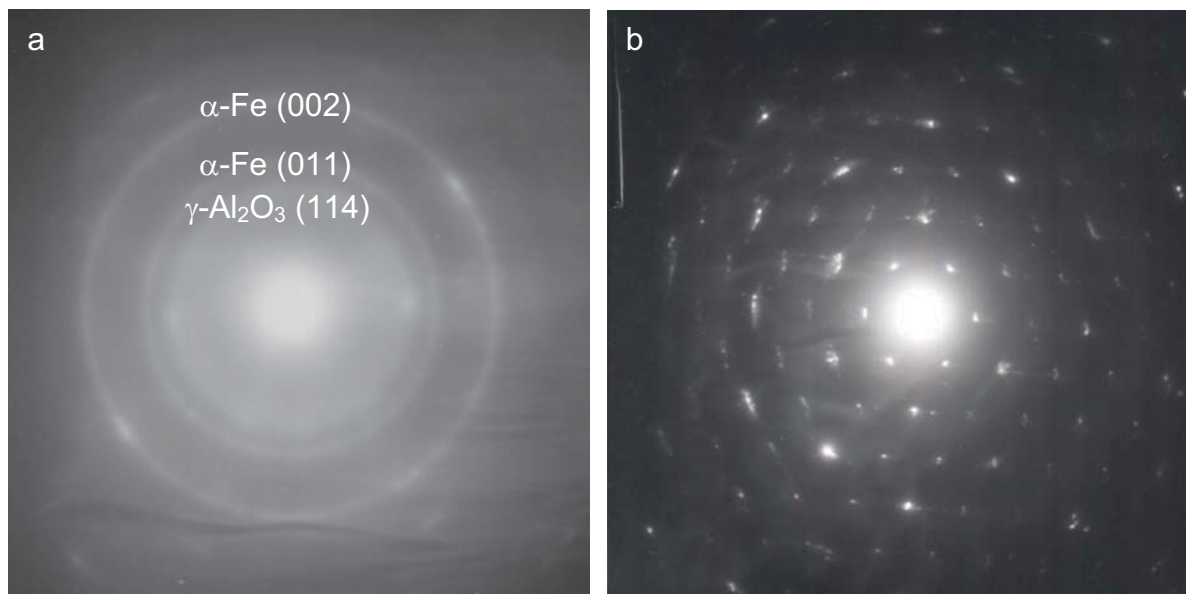


Figura 43: Padrões de SAED das imagens de campo claro da Figura 40, amostra contendo 1,04g% recozida à vácuo (a) e recozida ao ar (b).

Apesar do padrão de SAED apresentar poucos anéis de difração podemos caracterizar os anéis referentes ao Fe com estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (ccc) ou α -Fe para o padrão de SAED da Figura 43a. Dois anéis foram caracterizados como provenientes dos anéis Fe(011) (2,04Å) e Fe(002) (1,44Å), o outro anel de difração corresponde à γ -Al₂O₃ (114) (2,59Å).

A Figura 43b apresenta o caráter policristalino da matriz de γ -Al₂O₃. Foram observados também indícios relativos a óxidos de ferro (Fe₃O₄, Fe₂O₃) presentes na amostra.

A Figuras 44 e 45 apresentam as curvas de magnetização versus o campo magnético para as amostras recozidas à vácuo (Figura 44) e ao ar (Figura 45) em 5 K (a) e 300 K (b).

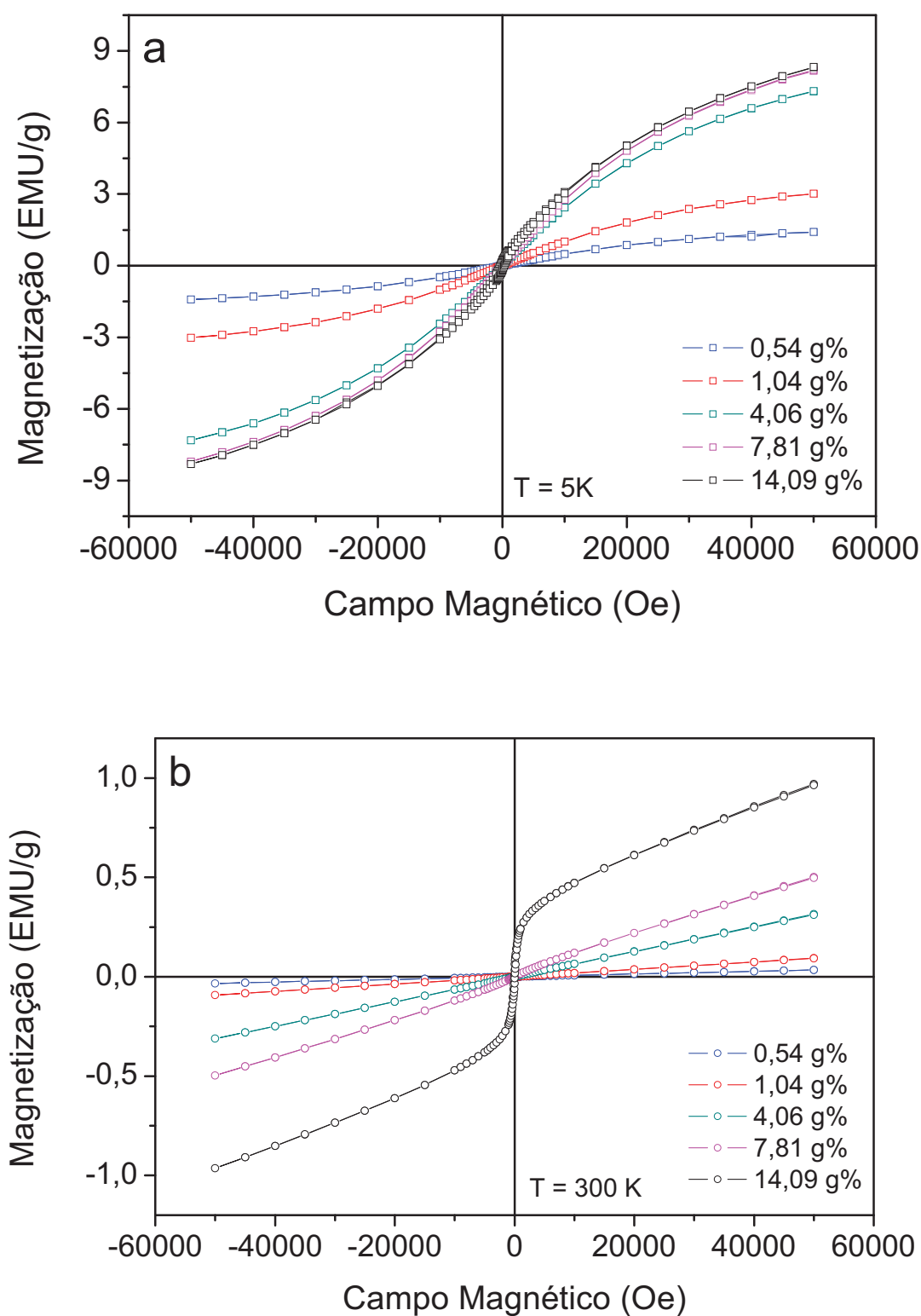


Figura 44: Curvas de magnetização versus o campo magnético para as amostras recozidas a vácuo em 5 K (a) e 300 K (b)

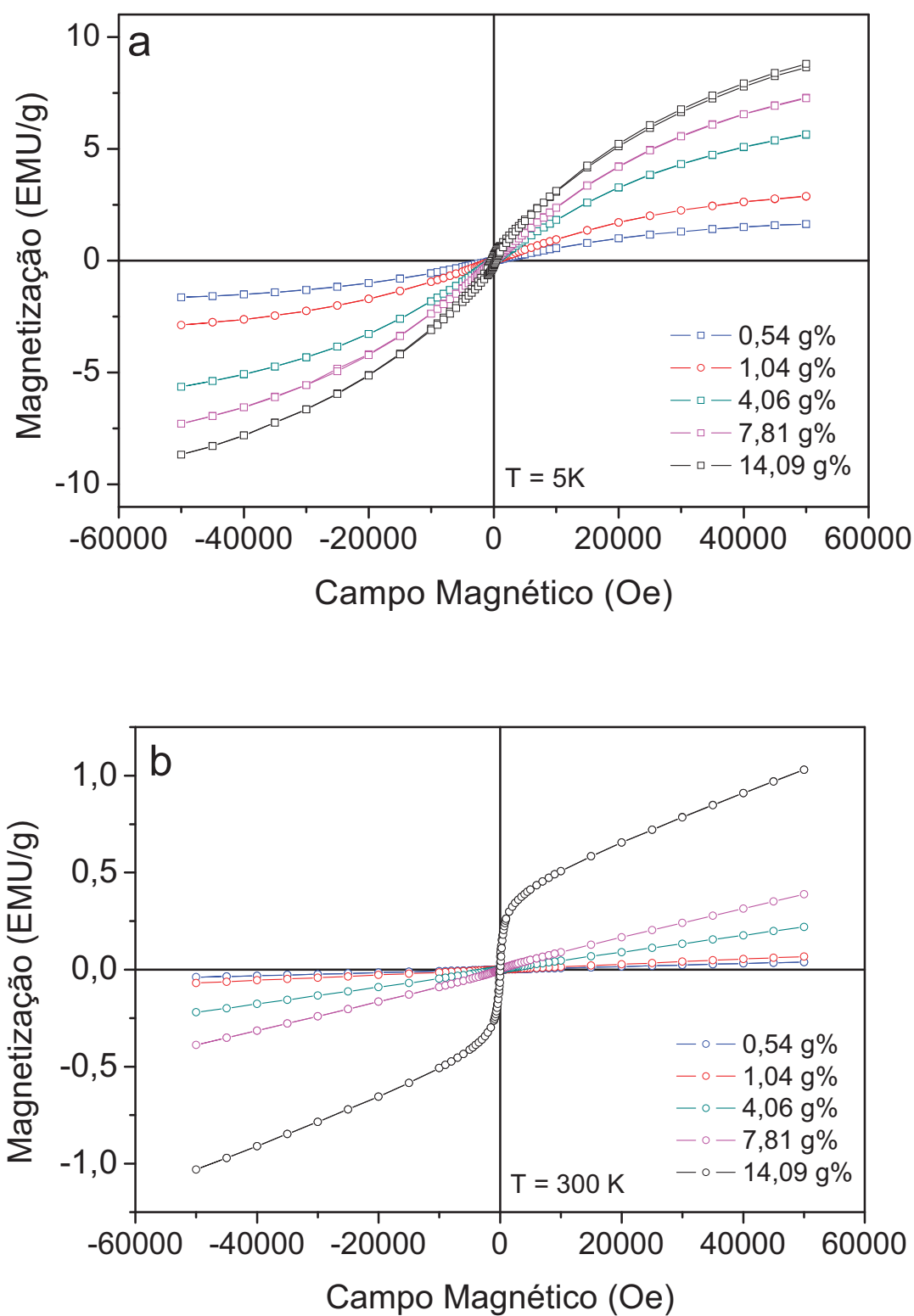


Figura 45: Curvas de magnetização versus o campo magnético para as amostras recozidas ao ar em 5 K (a) e 300 K (b)

As Tabelas 13 e 14 apresentam os valores para a Magnetização de saturação (M_s) e momento magnético (μ) para as curvas das Figuras 44 e 45.

Tabela 13: Valores obtidos a partir das amostras recozidas à vácuo para as curvas de $M \times H$ a partir da equação de Langevin para as curvas da Figura 44.

Teor de Fe (g%)	Temperatura (K)	M_s (emu/g)	μ (μ_B)
0,54	5	1,8564	6,0252
1,04	5	4,0331	5,7776
4,06	5	9,7266	5,7305
7,81	5	10,7344	5,9104
14,09	5	10,0430	7,2665
0,54	300	0,3399	26,6929
1,04	300	0,5221	48,0099
4,06	300	1,5684	54,6009
7,81	300	1,0417	146,7590
14,09	300	0,8162	1638,1315

M_s : Magnetização de saturação e μ : momento magnético

Tabela 14: Valores obtidos a partir das amostras recozidas ao ar para as curvas de $M \times H$ a partir da equação de Langevin.

Teor de Fe (g%)	Temperatura (K)	M_s (emu/g)	μ (μ_B)
0,54	5	2,17819	5,94901
1,04	5	3,87171	5,62242
4,06	5	7,64629	5,46145
7,81	5	9,81131	5,51406
14,09	5	10,7313	6,78073
0,54	300	0,21595	49,37222
1,04	300	0,31500	59,51889
4,06	300	0,82475	74,24119
7,81	300	0,88499	131,11624
14,09	300	0,86116	1740,18046

M_s : Magnetização de saturação e μ : momento magnético

O que podemos notar claramente nas curvas de magnetização versus o campo magnético é que conforme aumentamos a concentração de ferro na amostra este alinha o momento magnético de uma população maior de nanopartículas aumentando assim a magnetização do sistema, como é visto nas Figuras 44 e 45 e Tabelas 13 e 14. Outro fator que merece consideração nas Figura 44 e 45 é a grande diminuição da magnetização dos sistemas quando fazemos as medidas de magnetização versus o campo em temperatura ambiente, esta grande perda de magnetização é um indicativo de um sistema constituído por nanopartículas.

Tanto para as amostras recozidas ao ar quanto para as amostras recozidas à vácuo o perfil das curvas de magnetização versus o campo magnético, apresentam indícios de um regime superparamagnético, melhor observado nas amostras contendo 14,09 g% onde nas medidas em 5K observamos valores maiores de campo coercivo e de magnetização remanente, o qual não é observado à temperatura ambiente.

Os momentos magnéticos encontrados através da equação de Langevin para as curvas de histerese giram em torno de $5,7 \mu_B$, nas amostras medidas a baixa temperatura. Este fato indica que as amostras sofreram a oxidação das partículas de ferro (para as amostras recozidas à vácuo), uma vez que o momento magnético para o íon Fe(III) isolado é $5,32 \mu_B$ [98].

Levando-se também em consideração o tempo entre o preparo da amostra e as medidas de magnetização de cerca de um mês, isto explica porque as amostras tanto a vácuo e ao ar apresentaram um mesmo perfil magnético, já que seria esperado um momento magnético de $2,21 \mu_B$ para o ferro metálico.

A Figura 46 apresenta as curvas de magnetização contra a temperatura.

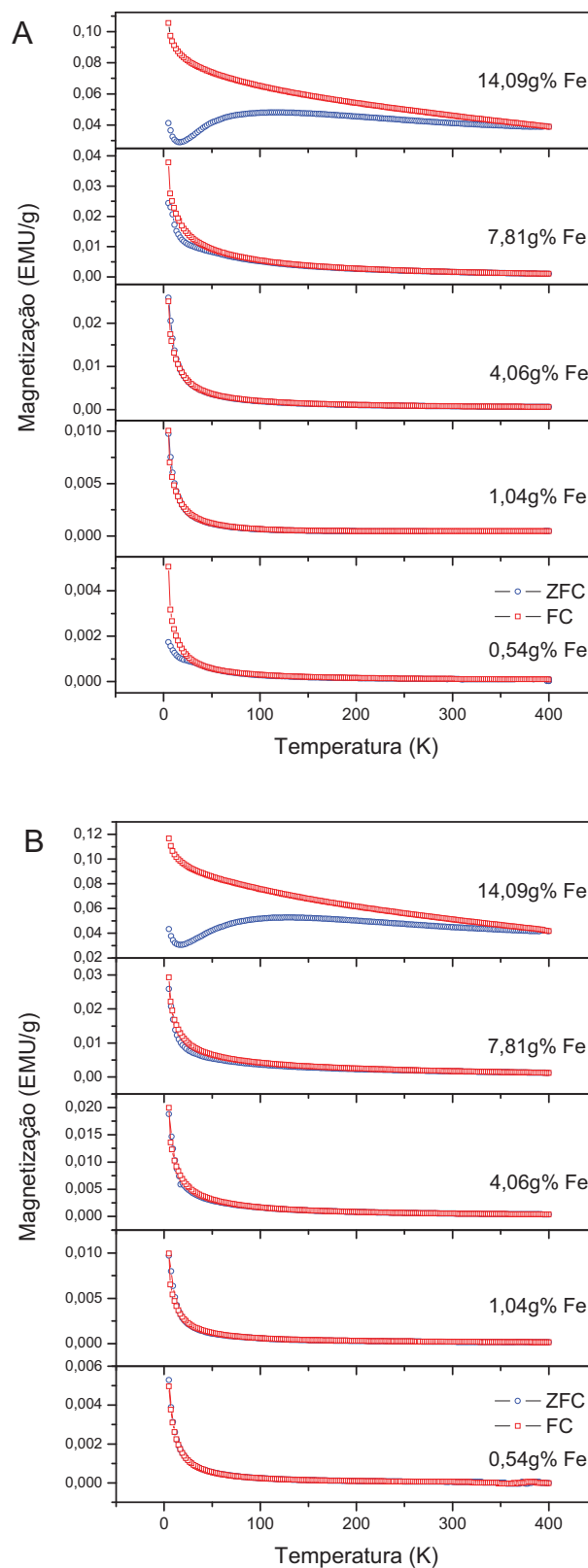


Figura 46: Curvas de ZFC (azul) e FC (vermelho) para as amostras recozidas à vácuo (A) e recozidas ao (B). $H=100$ Oe

As medidas de magnetização versus a temperatura (Figura 46) para os sistemas recozidos ao ar e a vácuo demonstram a dependência da magnetização em relação à temperatura como se é esperado para sistemas compostos por sistemas granulares.

Um fato interessante é a alta magnetização do sistema abaixo de 40 K que poderia ser atribuído a uma influência paramagnética na amostra, mas um fator que merece destaque é que as amostras com 14 g% apresentam centrados em 100 K um pico que indica a Temperatura de bloqueio para estas amostras (ar e vácuo).

A não observação da temperatura de bloqueio para as outras amostras poderia ser decorrente da baixa concentração sendo o comportamento superparamagnético encoberto por um comportamento paramagnético, ou então a maior população das amostras é tão pequenas que a temperatura de bloqueio estaria localizada abaixo de 5 K, a qual foi a temperatura inicial das análises.

Apesar da oxidação das amostras recozidas à vácuo resultando em um mesmo comportamento magnético que as amostras recozidas ao ar e sabidas que continham partículas de óxido de ferro, a metodologia se mostrou eficiente no preparo de um sistema granular composto por partículas de ferro (óxido ou metálico) em uma matriz de óxido de alumínio.

5 CONCLUSÕES

Todo o trabalho executado nesta dissertação teve por objetivo alcançar a produção de nanopartículas de ferro (metálico ou óxido como no caso do experimento 5) em matrizes constituídas por óxidos isolante como no caso das matrizes compostas por óxido de alumínio, matriz totalmente semi-condutora como no caso da matriz de óxido de zinco, ou uma matriz mista constituídas por dois óxidos. Todas as metodologias estudadas mostraram-se favoráveis para a produção dos sistemas granulares estudados.

Metodologia A: Os experimentos 1 e 2 onde foram estudadas as partículas de ferro em matriz de óxido misto mostraram-se interessantes para a produção destes sistemas uma vez que através da razão entre os metais di e trivalentes dos HDL's podemos controlar a concentração final de ferro presente na amostra. Porém um cuidado maior deve ser tomado durante as reações de troca iônica para garantir a total reação de troca para garantir a validade da razão entre os metais do HDL

Metodologia B: O sistema da metodologia B (experimento 3), que envolveu a obtenção das nanopartículas de ferro em matriz de óxido de zinco, demonstrou através das análises realizadas, a obtenção de nanopartículas de ferro na matriz semicondutora, como pode ser observado nas análises de SAED e imagem de campo claro.

O interessante deste sistema é que podemos gerar as nanopartículas em um sistema constituído unicamente por óxido de zinco, ou outro óxido desejado

dependendo do hidróxido utilizado. Este sistema mostrou-se também inédito uma vez que não foram encontradas na literatura citações da produção do sistema granular Fe-ZnO a partir de um hidróxido lamelar.

Metodologia C: Os experimentos executados nesta metodologia se mostraram eficientes na produção dos sistemas granulares Fe-Al₂O₃, e sendo também uma alternativa interessante uma vez que é um procedimento inédito e sem precedentes na literatura.

Dentre todos os sistemas estudados o experimento 4 foi o que apresentou os melhores resultados, mostrando partículas bem definidas e com uma distribuição de tamanhos de partículas bem homogêneos em relação às outras amostras.

Um cuidado especial deve ser tomado com estes sistemas é com o armazenamento das amostras uma vez que as partículas de ferro se oxidam facilmente, como observado nas análises realizadas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- O'CONNOR, C.J.; KOLESNICHESKO V.; CARPENTER E., SANGREGORIO C.; ZHOU W.; KUMBHAR A.; SIMS J.; AGNOLI F. **Synthetic Metals**, v. 122, p. 547, 2001.
- 2- SILVA, E. F. Rede cooperativa para pesquisa em nanodispositivos semicondutores e materiais nanoestruturados, Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano13.htm>>, 2005.
- 3- SILVA, C. G. O que é nanotecnologia?, Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano13.htm>>, 2005.
- 4- CHAVES, A. Nanociência e Nanotecnologia, Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano13.htm>>, 2005.
- 5- GOLDSTEIN, A.N. **Handbook of Nanophase Materials**, Edited by Avery N. Goldstein. Ed. Marcel Dekker, 1997.
- 6- GLEITER, H. **Nanost. Mat.** v. 6, p. 03, 1995.
- 7- LU, K. **Mater. Sci. Eng.** R. 16, p. 161, 1996.
- 8- SUNDARARAMAN, D. **Mater. Sci. Eng. B.** v. 32, p. 307, 1995.
- 9- EBERHARDT, W. **Surf. Sci.**, v.500, p. 242, 2002.
- 10- ROMANUS, E.; HUCKEL, M.; GROSS, C.; PRASS, S.; WEITSCHIES, W.; BRAUER, R.; WEBER, P. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 252, p. 387, 2002.
- 11- SAFARIK, I.; SAFARIKOVA, M. **Mon. Chem.** v.133, p. 737, 2002.
- 12- MAYER, C. R.; CABUIL, V.; LALOT, T.; THOUVENOT, R. **Adv. Mater.** v. 12, p. 417, 2000.
- 13- KODAMA, R. H. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 200, p. 359, 1999.

- 14- ZHAN, M. **J. Nanopart. Res.** v. 3, p. 73, 2001.
- 15- BOURLINOS, A.; SIMOPOULOS, A.; PETRIDIS, D.; OKUMURA, H.;
HADJIPANAYIS, G. **Adv. Mater.** v. 13, p. 289, 2001.
- 16- NGUYEN, M. T.; DIAZ, A. F. **Adv. Mater.** v. 6, p. 858, 1994.
- 17- CHIEN, C. L. **J. Appl. Phys.** v. 69, p. 5267, 1991.
- 18- BERKOWITZ, A. E.; MITCHEL, J. R.; CAREY, M. J.; YOUNG, A. P.; ZHANG, S.;
SPADA, F. E. F.; PARKER, T.; HUTTEN, A.; THOMAS, G. **Phys. Rev. Lett.**
v. 68, p. 3745, 1992.
- 19- XIAO, J. Q.; JIANG, J. S.; CHIEN, C. L. **Phys. Rev. Lett.** v. 68, p. 3749, 1992.
- 20- FUJIMORI, H.; MITANI, S.; OHMUNA, S. **Mater. Sci. Eng. B.** v. 31, p. 219,
1995.
- 21- INOUE, J.; MAEKAWA, S. **Phys. Rev. B.** v. 53, R11927, 1996.
- 22- MITANI, S.; FUJIMORI, H.; TAKANASHI, K.; YAKUSHIJI, K.; HA, J.-G.;
TAKAHASHI, S.; MAEKAWA, S.; OHNUMA, S.; KOBAYASHI, N.;
MASUMOTO, T.; OHNUMA, M.; HONO, K.; **J. Magn. Magn. Mater.** v. 179,
p.198, 1999.
- 23- MITAMI, S.; TAKAHASHI, S.; YAKUSHIJI, K.; MAEKAWA, S.; FUJIMORI, H.
Phys. Rev. Lett. v. 81, p. 2799, 1998.
- 24- HANSEN, M. F.; MORUP, S. **J. Magn. Magn. Mater.** v.184, p. 262, 1998.
- 25- BINNS, C.; MAHER, M. J.; PANKHURST, Q. A.; KECHRAKOS, D.; TROHIDOU,
K. N. **Phys. Rev. B** v. 66, p. 184413, 2002.
- 26- PROZOROV, T.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. **Adv. Mater.** v. 10, p. 1529,
1998.

- 27- GREGG, J. F.; PETEJ, I.; JOUGUELET, E.; DENBNIS, C. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 35, R121, 2002.
- 28- SKUMRYEV, V.; STOYANOV, S.; ZHANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.; GIVORD, D.; NOGUÉS, J. **Nature**. V. 423, p. 850, 2003.
- 29- CHIEN, C. L. **J. Appl. Phys.** v. 69(8), p. 5267, 1991.
- 30- FUJIMORI, H.; MITANI, S.; OHMUNA, S. **Mater. Sci. Eng. B** v. 31, p. 219, 1995.
- 31- HACKENBROICH, B.; ZARE-KOLSARAKI, H.; MICKLITZ, H. **Appl. Phys. Lett.** v. 81, p. 514, 2002.
- 32- XIAO, G.; CHIEN, C. L. **Appl. Phys. Lett.** v. 51, p. 1280, 1987.
- 33- MOSCA, D. H.; MATTOSO, N.; SCHREINER, W. H.; OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. A.; FLORES, W. H.; TEIXEIRA, S. R. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 231, p. 337, 2001.
- 34- FURUBAYASHI, T.; NAKATANI, I. **J. Appl. Phys.** v. 79, p. 6258, 1996.
- 35- KOBAYASHI, N.; OHNUMA, S.; MASUMOTO, T.; FUJIMORI, H. **J. Appl. Phys.** v. 90, p. 4159, 2001.
- 36- BABONNEAU, D.; BRIATICO, J.; PETROFF, F.; CARBIOC'H, T.; NAUDON, A. **J. Appl. Phys.** v. 87, p. 3432, 2000.
- 37- CHIEN, C. L.; **Annu. Rev. Mater. Sci.** v. 25, p. 129, 1995.
- 38- MORAES, A. R.; SILVEIRA, E.; MOSCA, D. H.; MATTOSO, N.; SCHREINER, W.H. **Phys. Rev. B**, v. 65, 2002.
- 39- WANG, C.Y.; CHEN, Z.Y.; CHENG, B.; ZHU, Y.R.; LIU, H.J. **Mater. Sci. Eng. B.** v. 60, p. 223, 1999.

- 40- TYEON, T. **Chem. Comm.** p. 927, 2003.
- 41- HUANG, Y.L.; XUE, D.S.; ZHOU, P.H.; MA, Y.; LI, F.S. **Mat. Eng. A.** v. 359, p. 332, 2003.
- 42- CHOA, Y.H.; YANG, J.K.; YANG, W.J.; AUH, K.H. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 266, p. 20, 2003.
- 43- ISUPOV, V. P.; CHUPAKHINA, L. E.; MITROFANOVA, R. P.; TARASOV, K. A.; ROGACHEV, A. YU.; BOLDYREV, V. V. **Solid State Ionics.** v. 101, p. 265, 1997.
- 44- TARASOV, K. A.; ISUPOV, V. P.; BOKHONOV, B. B.; GAPONOV, YU.A.; TOLOCHKO, B. P.; SHARAFUTDINOV, M. R., SHATSKAYA, S. S. **J. Mater. Synth. Proc.** v. 8, p. 21, 2000.
- 45- HOLGADO, M. J.; RIVES, V.; SANROMÁN, M. S.; MALET, P. **Solid States Ionics.** v. 92, p. 273, 1996.
- 46- MENG, W.; LI, F.; EVANS, D.G.; SUAN, X. **Mat. Chem. Phys.** v. 86, p. 1, 2004.
- 47- NIKIFOROV, M.P.; CHERNYSHEVA, M.V.; ELISEEV, A.A.; LUKASHIN, A.V.; TRETYAKOV, YU.D.; MAKSIMOV, YU.V.; SUZDALEV, I.P.; GOERNERT, P. **Mater. Sci. Eng. B,** v. 109, p. 226, 2004.
- 48- O'HARE, D. **Inorganic Materials.** Edited by Duncan W. Bruce and Dermot O'Hare. p. 165, 1992, John Willey & Sons Ltd.
- 49- MARANGONI, R.; GUIMARÃES, J.L.; RAMOS, L.P., WYPYCH, F. **J. Colloid and Interface Sci.,** v. 227 (2), p. 445, 2000.
- 50- WYPYCH, F.; BUBNIAK, G.A.; HALMA, M. NAKAGAKI, S., **J. Colloid and Interface Sci.,** v. 264 (1), p. 203, 2003.

- 51- BRINDLEY; G.W.; BROWN, G. "Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Ray Identification", **Mineralogical Society**, London, 1980.
- 52- PERGER, S. B. C.; CORNA, A.; FORNES, V. **Quím. Nova**, v. 22, n. 5, p. 693, 1999.
- 53- SCHÖLLHORN, R.; MÜLLER-WARMUTH, W. **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, p. 1; 1994.
- 54- SARMA, M.; BEAL, A. R.; NULSEN, S.; FRIEND, R. H. **Phys. Chem.**, v. 15, p. 4367, 1982.
- 55- DIVIGALPITIYA, W. M. R.; FRINDT, R. F.; MORRISON, S. R. **Science**, v. 246, p. 369, 1998.
- 56- NAKAMURA, K.; HIRANO, S.; SOMIYA, S. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 58, p. 349, 1975.
- 57- MARANGONI, R.; WYPYCH, F.; SCHREINER, W.H., **J. Colloid and Interface Sci.** v. 253 (1), p. 180-184, 2002
- 58- INOUE, M.; KONDO, Y.; INUI, T. **Chem. Lett.** p.1421, 1986.
- 59- INOUE, M.; KONDO, Y.; INUI, T. **Inorg. Chem.** v. 27, p. 215, 1988.
- 60- <http://sdpd.univ-lemans.fr/cod/> and <http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods> (Mercury - Crystal Structure Visualization Available for free download)
- 61- REICHLE, W.T. **Solid State Ionics**, v. 22(10), p. 135, 1986.
- 62- CREPALDI, E. L.; BARROS VALIN, J.; **Quím. Nova**, v. 21, n. 3, p. 300, 1998.
- 63- VACARI, A. **Clay Surfaces – Fundamentals and Applications**, ed. by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, 2004.

- 64- FORANO, C. **Clay Surfaces – Fundamentals and Applications**, ed. by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, 2004.
- 65- BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. **Mat. Lett.** v. 38, p. 391, 1999.
- 66- GÉHIN, A.; RUBY, C.; ABDELMOULA, M.; BENALI, O.; GHANBAJA, J.; REFAIT, P.; GÉNIN, J.M. **Solid State Sci.** v. 4, p. 61, 2002
- 67- PREVOT, V.; FORANO, C.; BESSE, J.P. **J. Solid State Chem.** v. 153, p. 301, 2000.
- 67- OLANREWAJU, J.; NEWALKAR, B.L.; MANCINO, C.; KOMARNENI, S.; **Mat. Lett.** v. 45, p. 307, 2000.
- 68- CRESPO, I.; BARRIGA, C.; RIVES, V.; ULIBARRI, M.A. **Solid State Ionics**, v. 101-103, p. 729, 1997.
- 69- NIJS, H.; DE BOCK, M.; VANSANT, E.F. **Microp. Mesop. Mat.**, v. 30, p. 243, 1999.
- 70- BOCLAIR, J. W.; BRATERMAN, P.S.; BRISTER, B.D.; WANG, Z.; YARBERRY, F. **J. Colloid Int. Sci.**, v. 161, p. 249, 2001.
- 71- KANEZAKI, E. **Solid State Ionics.** v. 106, p. 279, 1998.
- 72- STÄHLIN, W.; OSWALD, H.R. **Acta Cryst.** B26, p. 860, 1970.
- 73- MASCIOCCHI, N.; CORRADI, E.; SIRONI, A.; MORETTI, G.; MINELLI G.; PORTA, P. **J. Solid State Chem.** v. 131, p. 252, 1997.
- 74- NEWMAN, S.P.; JONES, W. **J. Solid State Chem.** v. 148, p. 26, 1999.
- 75- NISHIZAWA, H.; YUASA, K. **J. Solid State Chem.** v. 141, p. 299, 1998.

- 76- ROUBA, S.; RABU, P.; DRILLON, M. **J. Solid State Chem.** v.118, p. 28, 1995.
- 77- RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V. **Inter. J. Inorg. Mat.** v.3, p. 901, 2001.
- 78- MARKOV, L.; PETROV, K.; PETROV, V. **Thermochim. Acta.** v. 106, p. 283, 1986.
- 79- KHANNA, S. N. **Handbook of Nanophase Materials.** Edited by Avery N. Goldstein. Ed. Marcel Dekker, p. 1, 1997.
- 80- RIBEIRO, G. A. P. **Revista Brasileira de Ensino de Física.** v. 22(3), p. 299, 2000.
- 81- GUIMARÃES, A. P. **Revista Brasileira de Ensino de Física.** v. 22(3), p. 382, 2000.
- 82- KNOBEL, M. **Revista Brasileira de Ensino de Física.** v. 22(3), p. 387, 2000.
- 83- KHALDI, M.; de ROY, A.; CHAOUCH, M.; BESSE, J.P. **Ann. Chim. Sci. Mat.** v. 23, p. 337, 1998.
- 84- RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. **Coord. Chem. Rev.** v. 181, p. 61, 1999.
- 85- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.** 5Th. Ed. J. Wiley. New York, 1997.
- 86- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, Al₂O₃, card 46-1215.
- 87- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, ZnO, card 36-1451.
- 88- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, Fe, card 87-0721.

- 89- MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. E. D. **Handbook of X-Ray Photoemission Spectroscopy**. Physical Electronics, New York, 1995.
- 90- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, card 24-1460.
- 91- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, Fe_2O_3 , card 89-0599.
- 92- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, FeO , card 89-0687.
- 93- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, Fe_3O_4 , card 89-0951.
- 94- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, $\text{Al}(\text{OH})_3$, card 77-0250.
- 95- Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2, June 2001. Copyright © 2001, $\text{AlO}(\text{OH})$, card 49-0133.
- 96- AMANO, F.; TANAKA, T.; FUNABIKI, T. **J. Mol. Catal. A** v. 221, p. 89, 2004.
- 97- LEE, D.H.; CONDRATE, R.A. **Mat. Lett.** v. 23, p. 241, 1995.

- 98- SILVA, N. J. O.; Amaral, V.S.; CARLOS, L. D.; FU, L. S.; NUNES, V.; BERMUDEZ, V. Z. **J. Mag. Mag. Mat.** Article in press, Available online at www.sciencedirect.com, 2005.
- 99- MARANGONI, R.; SANTINI, O.; MOSCA, D.H.; SCHREINER, W.H.; GUIMARAES, J.L.; WYPYCH, F.; OLIVEIRA, A.J.A. **J. Phys. D.** v. 36, p. 428, 2003.
- 100- MARANGONI, R.; SANTINI, O.; MORAES, A. R.; MOSCA, D. H.; SOUZA, P. E. N.; OLIVEIRA, A. J. A.; WYPYCH, F. **Aceito para publicação em J. Colloid and Interface Sci.** 2005.

7 ANEXO**MICROSTRUCTURE AND MAGNETISM OF FE NANOPARTICLES****EMBEDDED IN Al_2O_3 -ZNO**

MARANGONI, R.; SANTINI, O.; MOSCA, D.H.; SCHREINER, W.H.; GUIMARAES,
J.L.; WYPYCH, F.; OLIVEIRA, A.J.A.

Journal of Physics D: Applied Physics

v. 36, p. 428-433, 2003.

Microstructure and magnetism of Fe nanoparticles embedded in Al_2O_3 –ZnO matrix

O Santini¹, D H Mosca¹, W H Schreiner¹, R Marangoni²,
J L Guimarães², F Wypych² and A J A de Oliveira³

¹ Departamento de Física—UFPR, 81531-990 Curitiba PR, Brasil

² Departamento de Química—UFPR, 81531-990 Curitiba PR, Brasil

³ Departamento de Física—UFSCar, 13565-905 São Carlos SP, Brasil

Received 30 September 2002, in final form 8 January 2003

Published 14 February 2003

Online at stacks.iop.org/JPhysD/36/428

Abstract

Nanoscaled Fe particles embedded in a double-oxide matrix were obtained by synthesizing a zinc–aluminium layered double hydroxide intercalated with a hexacyano Fe(III) complex under vacuum thermal annealing. Chemical and structural properties were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, x-ray photoemission spectroscopy, x-ray diffraction and transmission electron microscopy. The magnetic properties of the Fe nanoparticles were investigated using a SQUID magnetometer. Our measurements indicate a system of weakly interacting magnetic nanoparticles that are arranged in a multidomain state at low temperature.

1. Introduction

Materials consisting of nanosized magnetic particles embedded in a host matrix have received considerable attention since they exhibit a wide variety of interesting properties [1] with possibility for use in various technological applications [2]. For instance, composite systems comprising nanoparticles of magnetic transition metals, such as Fe, Co, Ni, embedded in either a metallic, insulating or semiconducting matrix are of interest due to their peculiar magnetic and magnetotransport properties like enhanced coercivity [3], superparamagnetism [4], giant magnetoresistance [5], tunnelling magnetoresistance [6] or surface-enhanced Raman scattering [7]. As applications of the magnetic nanoscaled materials, magnetic field sensors and high-density magnetic recording media, are potential candidates. Usually, the sputtering co-deposition, discontinuous-multilayered deposition and mechanical alloying are employed to achieve nanoscaled granular compounds.

In this work, we explore an alternative and less-common way to fabricate nanoscaled compounds. In particular, Fe nanosized particles embedded in a double-oxide matrix were synthesized by thermal decomposition of layered double hydroxides (LDH) intercalated with the complex anion, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (LDH–FeCN). LDH was obtained by co-precipitation and hence LDH–FeCN via an ionic

exchange reaction. A vacuum thermal treatment of the synthesized compound leads to fine Fe particles embedded in a double-oxide Al_2O_3 –ZnO matrix. Recently, an analogous method has been successfully applied to obtain nanosized metal particle compounds [8, 9]. As main advantages relative to other syntheses, the low cost, the ease of preparation, and the facility to obtain nanoscaled particle size with narrow size distribution, has to be mentioned. The LDH used as precursor determines that only a double-oxide matrix can be obtained, except for metals with two (+2 and +3) oxidation states. The synthesis via LDH facilitates the manipulation of the relative amount of the oxide components, which can be used to tailor the physical properties of the matrix. Mixed Al_2O_3 –ZnO as a host material to wrap magnetic nanoparticles is particularly attractive since the magnetic coupling behaviour and magnetotransport properties assisted by tunnelling processes can be investigated. Al_2O_3 and ZnO are rather stable to protect the Fe particles against oxidation and both are strong candidates for technological applications. For example, the semiconducting behaviour of ZnO can be used to control the interparticle resistance. A detailed investigation of the microstructure, chemical and magnetic properties of a synthesized compound with almost equivalent amount of Al_2O_3 and ZnO oxides, according to photoemission analyses, are described in the following sections.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

The LDH as a white powder was synthesized by slow addition of 100 mL of NH_4OH solution (1.1 mol L^{-1}) to 20 mL of distilled and boiled water, containing 3.10 g of KNO_3 , 3.70 g of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.015 mol) and 8.96 g of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.031 mol). The reaction was conducted at 60°C under magnetic stirring. The obtained solid was immediately washed with distilled water and in the last step with acetone. As the product would be used for subsequent exchange reaction by hexacyano Fe(III) complex, the synthesis conditions were not carefully controlled in order to choose a specific intercalated ion. Carbonate ions are easily intercalated when the reaction is conducted under air [10].

The ionic exchange reaction was performed dispersing 0.3 g of the as-precipitated LDH in 50 mL of distilled and decarbonated water under a flux of nitrogen for 20 min. Afterwards 0.924 g of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was added (excess of $3\times$ of the amount necessary for the stoichiometry), the pH was fixed at 10, with NaOH solution 0.1 mol L^{-1} and the reaction was processed for 72 h at room temperature. The yellow product was washed with ethanol and dried at 55°C for 24 h.

The decomposition of the hexacyano Fe(III) complex and subsequent dehydroxilation of the LDH matrix was achieved by thermal treatment in high vacuum at 450°C during 2 h. The nanoparticles of Fe and double-oxide matrix are formed during the decomposition of the LDH- FeCN intercalates. By controlling the atomic ratio Al/Zn in the LDH synthesis, the relative amount of the Al_2O_3 and ZnO oxides was determined as 50/50 at.% in the product of transformation. The amount of Fe in the synthesized compounds is controlled by the atomic ratio Al/Zn in the LDH synthesis as follows: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{x/3}(\text{M}^{+3}_x\text{M}^{+2}_{1-x}(\text{OH})_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, being $\text{M}^{+3}=\text{Al}$; $\text{M}^{+2}=\text{Zn}$, or other suitable metals.

2.2. Characterization methods

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was carried out using a Bomem Michelson MB100 spectrophotometer. Special KBr discs were prepared after mixing (1%) of the test samples with dry KBr. Grinding of the mixtures was avoided. Analyses were performed in the transmission mode in the $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ range, with a resolution of 2 cm^{-1} and accumulation of 16 scans.

For the powder x-ray diffraction (XRD) analysis, the solid material was placed on a glass sample holder and spread out to form a thin layer. A Rigaku diffractometer with Ni-filtered $\text{CoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.1790 \text{ nm}$) and a graphite monochromator was used for the $\theta\text{--}2\theta$ scans in the Bragg-Brentano geometry. All measurements were taken at room temperature and silicon powder was used as the internal standard.

Transmission electron microscopy (TEM) analyses were done using a JEOL 1200EX-II microscope. Fine powder of the sample was carefully dispersed over a diffraction grating to perform the selected-area electron diffraction (SAED) and bright-field analyses.

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) experiments were carried out on a commercial (VG Microtech ESCA3000)

system with a base pressure below $3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ using unmonochromated $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) radiation and an hemispherical energy analyser with an overall resolution of about 0.8 eV , which was positioned at 90° from the surface normal of the sample. Samples were obtained by pressing the powder into pellets. The unannealed sample showed strong charging effects ($+5.5 \text{ eV}$), which were corrected using the well-known positions of the O 1s peak in hydroxide groups. The annealed sample showed weak charging effects ($+0.8 \text{ eV}$), which were corrected using the Zn $2p_{3/2}$ emission line for ZnO.

DC magnetic moment measurements were performed with a SQUID (Quantum Design MPMS-5S) magnetometer from 1.8 to 400 K and in fields up to 50 kOe. Low-field magnetic moment measurements as a function of the temperature for different values of the applied field were carried out combining zero-field cooling (ZFC) warming runs, followed by field-cooling (FC) experiments.

3. Results and discussion

3.1. FTIR spectroscopy

Figure 1 presents the FTIR spectra of the original LDH (a) and after the exchange reaction with the hexacyano Fe(III) complex (b). The original LDH presents characteristic bands at 619 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} and 1384 cm^{-1} attributed to nitrate [11] and sulfate ion bands [12], respectively.

After the hexacyano Fe(III) complex exchange reaction, bands attributed to carbonate ion bands were observed at 1357 cm^{-1} [13], nitrate bands at 1384 cm^{-1} [11], sulfate bands at 1109 cm^{-1} [12, 14] and cyanide bands at 2097 cm^{-1} and 2110 cm^{-1} [15–17], respectively. The position of the cyanide bands depends on the composition of the LDH and possible processes of the iron oxidation/reduction of the hexacyano Fe(III) complex ion [15, 17].

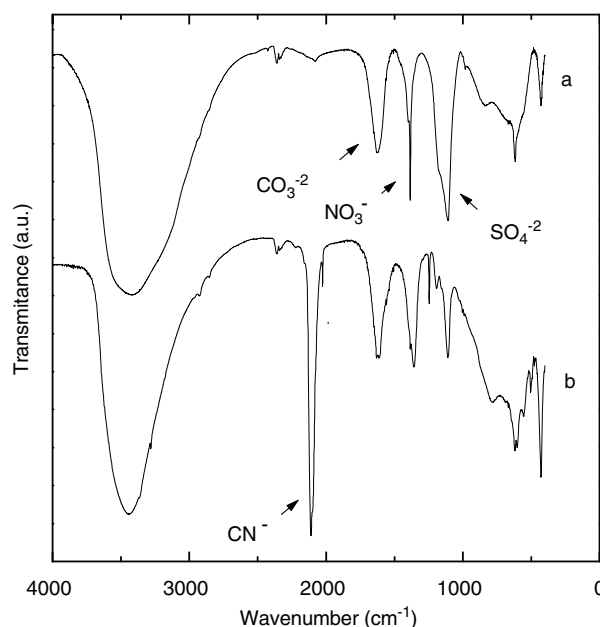


Figure 1. (a) FTIR spectra of the original LDH and (b) after the exchange reaction with the hexacyano Fe(III) complex ion.

The cyanide bands are very strong, demonstrating that in spite of the presence of the other ions, the hexacyano Fe(III) complex ion is in a large concentration in the sample. The broad band centred at 3450 cm^{-1} and a narrow band in the 1630 cm^{-1} region are attributed to adsorbed/absorbed/coordinated water molecules [16].

3.2. X-ray diffraction

Figure 2 shows the x-ray patterns of the LDH (a), after the hexacyano Fe(III) complex exchange reaction (b) and after thermal treatment of the LDH-FeCN at 450°C under

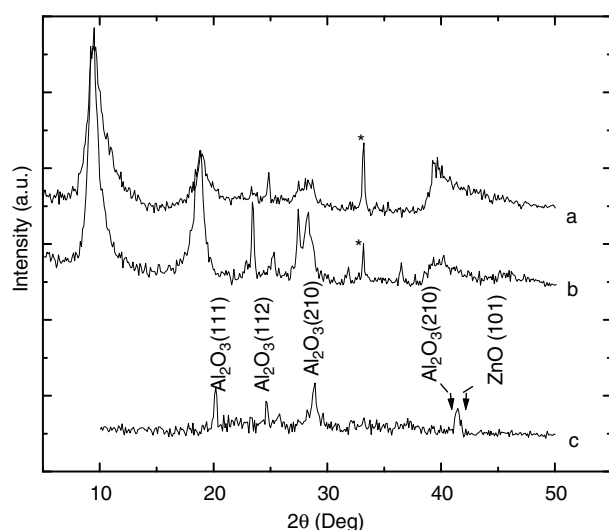


Figure 2. XRD patterns of the (a) original LDH ($c = 1.07\text{ nm}$); (b) after the hexacyano Fe(III) complex exchange reaction ($c = 1.09\text{ nm}$) and (c) after thermal treatment of the LDH-FeCN at 450°C under vacuum. The asterisk denotes the internal standard peak of Si.

vacuum (c). First, a compound of low crystal quality with an interplanar basal distance of 1.07 nm , is observed. Although sulfate, nitrate and chloride salts have been used in the synthesis, it is expected that the LDH presents an interplanar basal distance of the larger diameter ion, i.e. sulfate. The interplanar basal distance of 1.07 nm is usually observed when besides the sulfate ion, a neutral salt is also co-intercalated [14]. The compounds intercalated exclusively with carbonate and nitrate ions would have the interplanar basal distances of 0.78 nm [13] and 0.88 nm [11], respectively. After the exchange reaction, a compound with interplanar basal distance of 1.09 nm was obtained [15–17]. This distance corresponds to the intercalation of the hexacyano Fe(III) complex ion, with the threefold axis perpendicular to the LDH layers [17]. Obviously, in this case, the exchange reaction is not necessarily processed entirely. However, the interplanar basal expansion corresponds to those of the ion with larger diameter or hexacyano Fe(III) complex. After thermal treatment, a polycrystalline material with preponderant double-oxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ composition was obtained. Some Bragg reflection peaks are identified in the x-ray pattern, whose detailed investigation was performed using TEM.

3.3. Transmission electron microscopy

Figure 3(a) shows the bright-field image obtained with TEM of the sample after thermal annealing under vacuum. The dark regions in the image are associated with Fe-rich particles. The Fe particles have rounded shapes with clear boundaries and small connectivity. Figure 3(b) shows the SAED pattern of a $30\text{ }\mu\text{m}$ diameter area of the same sample. The polycrystalline character of the double-oxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ matrix is clearly observed from the diffraction rings [18]. Since several interplanar spacings of the Al_2O_3 bulk are superimposed on those of the ZnO bulk, an unambiguous identification of the diffraction rings could not be obtained. The presence of

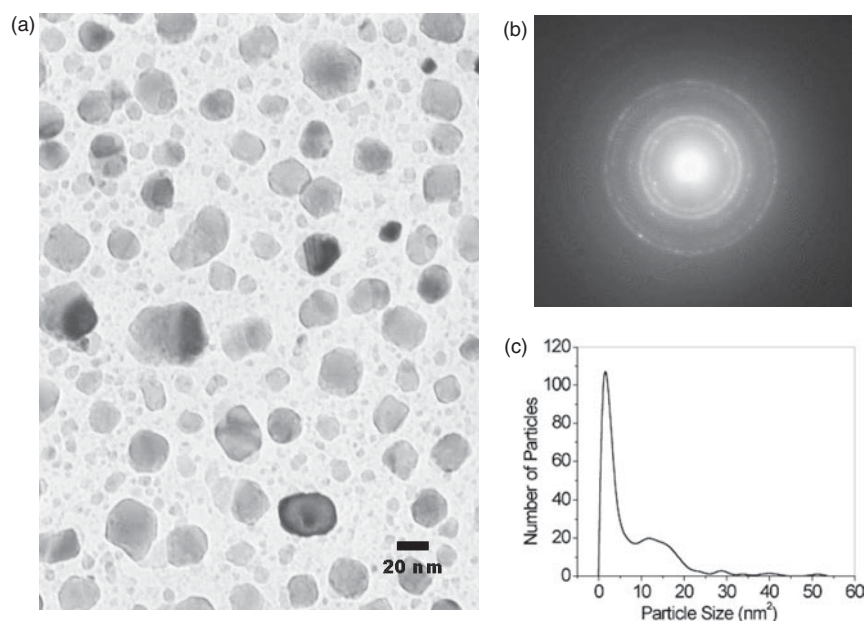


Figure 3. (a) Bright-field image of the sample obtained after thermal annealing under vacuum obtained with a transmission electron microscope operating at 120 kV ; (b) SAED pattern of a large sample area showing diffraction rings associated with Al_2O_3 , ZnO and Fe, and (c) particle size distribution obtained by computational method.

diffraction rings related to strained or unstrained Fe oxides cannot also be discarded [18]. SAED patterns obtained from the electron beam focalization on the largest dark regions reveal a predominance of the diffraction rings, which are unambiguously associated with metallic Fe. The double-oxide diffraction pattern of the matrix appears rather uniform among distinct analysed regions in the sample. Figure 3(c) exhibits a particle size distribution with a predominant maximum around 1.5 nm^2 and several secondary peaks at 13, 29, 40 and 51 nm^2 . A dedicated software was used to obtain particle size area from the image computation. A majority population of small particles with particle size of 1.5 nm^2 (particle radius of 0.7 nm) is observed between a minority population of larger particles. By taking into account the particle size distribution shown in figure 3(c) the average particle size is approximately 4.7 nm^2 , which gives an average particle radius of 1.2 nm .

3.4. X-ray photoemission spectroscopy

Figure 4 shows the XPS spectra of the Fe 2p core-level of the LDH-FeCN intercalate before (a) and after the thermal annealing reaction (b) at 450°C . The LDH-FeCN intercalate shows two Fe(III)-complex emission signals at binding energies of 709.6 eV and 712.2 eV, respectively, which is quite close to the value reported in the literature for the Fe 2p signals in the $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ complexes [19]. Typical intrinsic Fe^{+3} shake-up satellites are clearly seen at 2.6 eV higher binding energy for both 2p peaks. After the annealing treatment clear signatures of the Fe 2p emission signals are observed. These signals of the Fe 2p core-levels indicate that the nanoscaled particles inside the double-oxide host consist of metallic Fe. They have the correct lineshape with the absence of satellites and the binding energy is shifted approximately 0.8 eV relative to bulk Fe [19]. This energy shift is probably due to charge imbalance between metal particles and the matrix. Core-level emission signals of the aluminium, zinc and oxygen (not shown) exhibit line profiles and positions as expected for individual bulk oxides [19]. After annealing, the presence of residual carbon or other contaminants were not observed; i.e. their signals are below experimental sensitivity which is approximately 1 at.% at the surface.

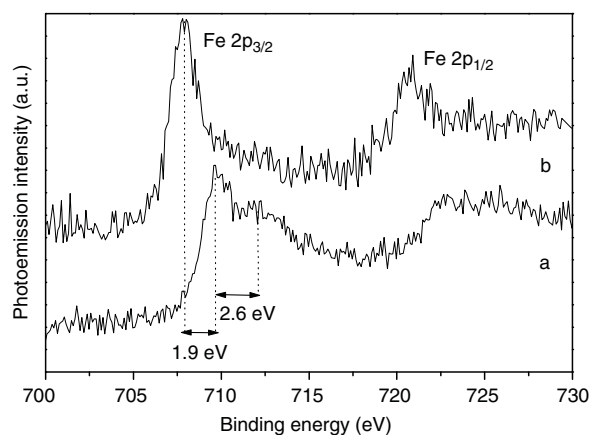


Figure 4. Fe 2p core-level signals for sample (a) before and (b) after thermal annealing under vacuum. Fe(III) signal dominates the emission profile before annealing with their peculiar shake-up satellite structure. After annealing, the spectrum evidences clear metallic Fe.

3.5. Magnetic properties

Figure 5 shows the ZFC and FC magnetization curves for applied fields of 100 and 1000 Oe. The existence of a size distribution of weakly interacting ferromagnetic particles is evidenced by the broad peak around 130 K in both FC and ZFC curves for the magnetic field of 100 Oe. By using a blocking temperature $T_B = 130 \text{ K}$ (above which the relaxation times of the particles become shorter than the characteristic measuring time) and a representative particle radius of 0.7 nm , the total magnetic-anisotropy energy per unit volume can be estimated at $K = 3.1 \times 10^7 \text{ erg cm}^{-3}$ [20]. This value is far in excess of the bulk metallic Fe value ($1.2 \times 10^7 \text{ erg cm}^{-3}$). Usually, the nanoparticles have large K values since the contributions from shape anisotropy, surface anisotropy and interaction between particles should be taken into account in addition to the bulk anisotropy [20]. At fields of 1000 Oe the magnetic irreversibility almost completely disappears and a Curie-Weiss law is followed above 200 K (see inset).

Surprisingly, the FC and ZFC magnetization rapidly increases below 40 K. A possible explanation could be related to the existence of magnetic moment associated with Fe^{+2} and Fe^{+3} ions resulting from a small partial oxidation of the iron at the interfaces between particles and matrix and their progressive orientation with applied field at low temperature. This hypothesis could be supported by a detailed analyses of the bright-field images shown in figure 2(a). In fact, a tenuous halo around each magnetic particle is seen, indicating an electronic density dissimilar to the oxide matrix and magnetic particle. Electronic paramagnetic resonance (EPR) measurements were made to check the presence of Fe^{+3} ions. Even at extremely high sensitivity of the EPR, no signal associated with Fe^{+3} ions was found. On the other hand, the amount of Fe^{+2} oxide necessary to increase the magnetization

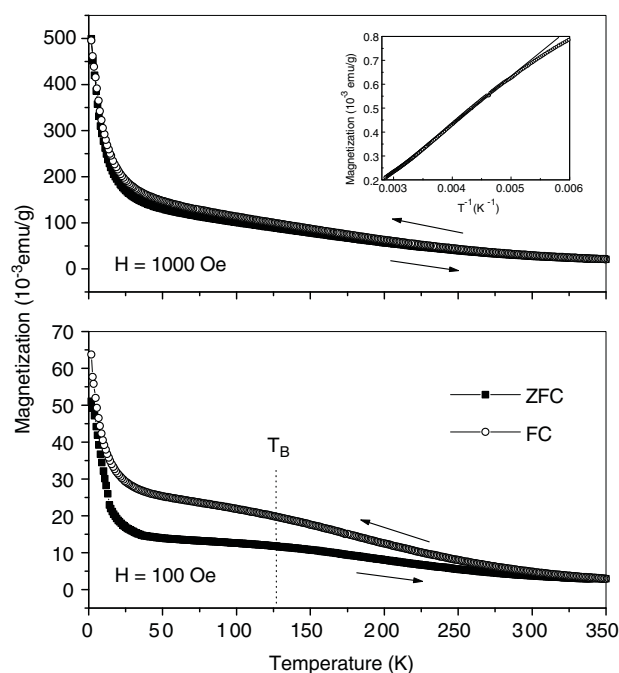


Figure 5. ZFC and FC magnetization curves measured by SQUID magnetometry. The Curie-Weiss law is obeyed around room temperature as shown in the inset.

as seen in figure 5 at low temperatures certainly would be detectable by XPS and SAED techniques, which was not observed. Then, only a superimposed paramagnetic response of the ultrafine Fe particles inside the sample could describe the increase of the magnetization at low temperature. Thus, the haloes around the magnetic particles are probably associated with spurious magnetic effect on the transmitted electron beam.

Figure 6 shows the magnetization versus field plot at different temperatures. The field and temperature dependence of the magnetization is characteristic of fine particle magnetism. Despite the evidences of weak interparticle interactions, the hysteresis loops do not exhibit a zero remanence and coercivity for temperatures above T_B . The particle size distribution indicates that both single- and multidomain particles can contribute to the magnetic response of the sample. Variation of the coercive field H_c and squareness M_r/M_s with temperature are shown in figure 7. The temperature dependence of both H_c and M_r/M_s suggest a multidomain state rather than a single-domain state below T_B , where the magnetic particle moments

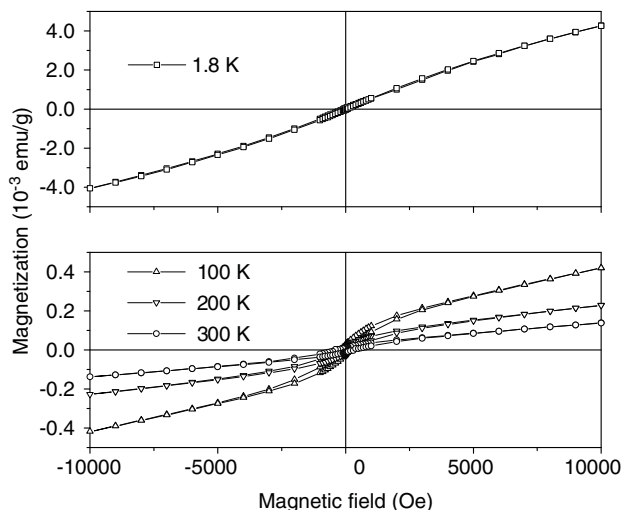


Figure 6. Magnetization versus field plot at different temperatures. Field dependence of the magnetization is characteristic of fine particle magnetism even at low temperatures where a rapid increase of the magnetization is observed.

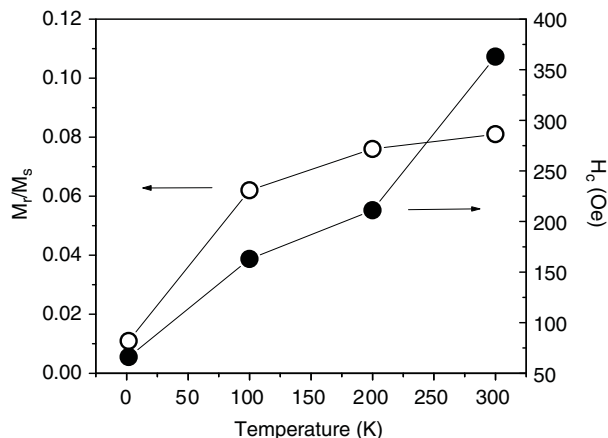


Figure 7. Variation of the coercive field H_c and squareness M_r/M_s with temperature. The solid lines are guides to the eyes.

are frozen and the magnetization becomes irreversible. The synthesized compound exhibits ferromagnetic response rather than a typical superparamagnetic response of fine particle magnetism. First, the large size distribution is responsible for the weakly pronounced and broad peak in the ZFC curve. Concomitantly, particles of different sizes determine a spreading of the blocking temperatures, which leads to a magnetic irreversibility from 5 to 300 K for FC below the saturation field. Second, large particles in a multidomain state contribute to a weak ferromagnetic signal, which is superimposed on a (super)paramagnetic signal of the smaller Fe particles in the overall magnetic response.

4. Summary and conclusions

We have described a method of producing metallic Fe nanoparticles in a double-oxide of aluminium and zinc. The route is very attractive technologically since it involves simple chemical procedures with low cost resources. In the case of the double-Al-Zn hydroxide intercalate with the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ complex anion, the annealing and subsequent dehydroxylation in vacuum leads predominantly to 0.7 nm radius metallic Fe particles embedded in a double $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ oxide host. The magnetic measurements indicate a system of weakly interacting magnetic particles with a broad blocking temperature region centred at $T_B = 130$ K with temperature and field dependence of the magnetization characteristic of multidomain states. Finally, the study of magnetic nanoparticles is a fertile area of research and the synthesis method explored here is attractive because it opens up many possibilities to manipulate nanoscaled magnetic particles.

Acknowledgments

The authors are grateful to Centro de Microscopia Eletrônica—UFPR for technical support in the TEM measurements. This work was partially supported by CNPq, PROCAD-CAPES, Fundação Araucária and FAPESP.

References

- [1] Kodama R H 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 359
- [2] Chien C L 1995 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **25** 129
- [3] Chien C L 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 5267
- [4] Bean C P and Livingston J D 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 120
- [5] Berkowitz A E, Mitchell J R, Carey M J, Young A P, Zhang S, Spada F E, Parker F T, Hutten A and Thomas G 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3745
- [6] Xiao J Q, Jiang J S and Chien C L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3749
- [7] Fujimori H, Mitani S and Ohnuma S 1995 *Mater. Sci. Eng. B* **31** 219
- [8] Inoue J and Maekawa S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R11927
- [9] de Moraes A R, Silveira E, Mosca D H, Mattoso N and Schreiner W H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 172418
- [10] Isupov V P, Chupakhina L E, Mitrofanova R P, Tarasov K A, Rogachev A Yu and Boldyrev V V 1997 *Solid State Ion.* **101–103** 265
- [11] Tarasov K A, Isupov V P, Bokhonov B B, Gaponov Yu A, Tolochko B P, Sharafutdinov M R and Shatskaya S S 2000 *J. Mater. Synth. Proc.* **8** 21
- [12] Kanezaki E 1998 *Solid State Ion.* **106** 279
- [13] Olanrewaju J, Newalkar B L, Mancino C and Komarneni S 2000 *Mat. Lett.* **45** 307

-
- [12] Nakamoto K 1986 *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (New York: Wiley)
- [13] Guimarães J L, Marangoni R, Ramos L P and Wypych F 2000 *J. Colloid Int. Sci.* **227** 445
- [14] Khaldi M, de Roy A, Chaouch M and Besse J P 1998 *Ann. Chim. Sci. Mat.* **23** 337
- [15] Crespo I, Barriga C, Rives V and Ulibarri M A 1997 *Solid State Ion.* **101–103** 729
- [16] Nijs H, de Bock M and Vansant E F 1999 *Microp. Mesop. Mat.* **30** 243
- [17] Bocclair J W, Braterman P S, Brister B D, Wang Z and Yarberry F 2001 *J. Colloid Int. Sci.* **161** 249
- [18] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) powder diffraction files: 46-1215 (aluminum oxide); 36-1451 (zinc oxide) and 46-1312 (iron oxide)
- [19] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E and Bomben K E D 1995 *Handbook of X-ray Photoemission Spectroscopy* (New York: Physical Electronics)
- [20] Babonneau D, Briatico J, Petroff F, Cabioch T and Naudon A 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3432